|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Неделя | Название темы | Кол-во часов | Максимальный балл |
| **Модуль 1** |
| 1 | **Лекция 1.** Состояние вопроса и анализ использования растительных дубителей. Исторический опыт использования растительных дубителей.  | 1 |  |
| 2 | **Лекция 2.** Состояние вопроса и анализ использования растительных дубителей.  **Д**убящие растения.  | 1 |  |
| 3 | **Лекция 3.**  Понятие и общая характеристика дубильных веществ. Распространение. Факторы, влияющие на накопление дубильных веществ. Биологическая роль дубильных веществ. | 1 |  |
| 4 | **Лекция 4.** Классификация дубителей растительного происхождения. Классификация Проктера. Классификацией Фрейденберга | 1 |  |
| 5 | **Лекция 5. Лекция 5.** Гидролизуемые дубильные вещества: Галлотанины – эфиры галловой кислоты и сахаров; классификация, общие и специфические химические свойства и их функции | 1 |  |
| 6 | **Лекция 6.** Гидролизуемые дубильные вещества несахаридные эфиры фенолкарбоновых кислот. классификация, общие и специфические химические свойства и их функции  | 1 |  |
| 7 | **Лекция 7.** Гидролизуемые дубильные вещества эллаготанины – эфиры эллаговой кислоты и сахаров классификация, общие и специфические химические свойства и их функции.. | 1 |  |
| 8 | **Лекция 8.** Конденсированные дубильные вещества. История развитии химии и химической технологии конденстрованных веществ (проантоцианидинов). | 1 |  |
| 9 | **Лекция 9.** Конденсированные дубильные вещества: Производные флаван-3-олов. |  |  |
| 10 | **Лекция10.**  Конденсированные дубильные вещества. Димерные проантоцианидины. Классификация. | 1 |  |
| 11 | **Лекция11.** Хроматографический анализ димерных проантоцианидинов и качественные реакции на них. |  |  |
| 12 | **Лекция12.** Конденсированные дубильные вещества. Производные оксистильбенов.  | 1 |  |
| 13 | **Лекция 13.** Технология извлечения дубителей из растительного сырья и доведения их до технической формы. | 1 |  |
| 14 | **Лекция 14.** Экологические аспекты производства растительных дубителей. | 1 |  |
| 15 | **Лекция15.** Техника безопасности при производстве дубителей. | 1 |  |

**Лекции**

**ЛР И ЛРС, СОДЕРЖАЩИЕ ДУБИЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА (ТАННИДЫ)**

1. Понятие и общая характеристика дубильных веществ.

2. Распространение. Факторы, влияющие на накопление дубильных веществ. Биологическая роль дубильных веществ.

3. Классификация Проктера

 4. Классификацией Фрейденберга:

1)Гидролизуемые дубильные вещества:

А) галлотанины – эфиры галловой кислоты и сахаров;

Б) несахаридные эфиры фенолкарбоновых кислот;

В) эллаготанины – эфиры эллаговой кислоты и сахаров.

2)Конденсированные дубильные вещества:

А) производные флаванолов- 3;

Б) производные флавандиолов- 3,4;

В) производные оксистильбенов.

 5. Биосинтез (образование) конденсированнных дубильных веществ в результате окислительной конденсации катехинов.

 6. Биосинтез (образование) конденсированнных дубильных веществ на основе катехина и лейкоантоцианидина

 7. Физико-химические свойства.

 8. Качественный анализ.

 9. Количественное определение.

 10. Условия заготовки ЛРС, содержащего дубильные вещества.

 11. Пути использования ЛРС в медицине и промышленности.

**Дубильными веществами (таннидами)**  называются растительные полифенольные соединения с молекулярной массой от 500 до 3000, способные образовывать прочные связи с белками и алкалоидами и обладающие дубящими свойствами.

Названы так по своей способности дубить невыделанную шкуру животных, превращая ее в прочную кожу, устойчивую к воздействию влаги и микроорганизмов, ферментов, то есть не поддающаяся гниению.

Эта способность дубильных веществ основана на их взаимодействии с коллагеном (белком кожных покровов), приводящих к образованию устойчивой поперечносвязанной структуры – кожи за счет возникновения водородных связей между молекулами коллагена и фенольными гидроксилами дубильных веществ.

 Но эти связи могут образовываться в тех случаях, когда молекулы достаточно велики, чтобы присоединить соседние цепочки коллагена, и имеют достаточное количество фенольных групп для образования поперечных связей.

Полифенольные соединения с более низкой М.м. (менее 500) только адсорбируются на белках и не способны образовывать устойчивые комплексы, в качестве дубителей не используются.

Высокомолекулярные полифенолы (с М.м. более 3000) также не являются дубителями, так как их молекулы слишком велики и не проникают между фибриллами коллагена.

Степень дубления зависит от характера мостиков между ароматическими ядрами, т.е. от строения самого дубильного вещества и от ориентации молекулы таннида по отношению к полипептидным цепям белка.

При плоском расположении таннида на белковой молекуле возникают устойчивые водородные связи:



Прочность соединения таннидов с белком зависит от числа водородных связей и от молекулярной массы.

Наиболее надежные показатели наличия дубильных веществ в растительных экстрактах – необратимая адсорбция дубильных веществ на кожном (гольевом) порошке и осаждение желатины из водных растворов.

Термин «дубильные вещества» впервые был использован в 1796 году французским исследователем **Сегеном** для обозначения присутствующих в экстрактах некоторых растений веществ, способных осуществлять процесс дубления. Практические вопросы кожевенной промышленности положили начало изучению химии дубильных веществ.

Другое название дубильных веществ – «танниды» - происходит от латинизированной формы кельтского названия дуба – «тан», кору которого издавна использовали для обработки шкур.

Первые научные исследования в области химии дубильных веществ относятся ко второй половине 18 века.

Первая опубликованная работа – работа Гледича в 1754 году «Об использовании плодов черники, как сырья для получения дубильных веществ». Первой монографией была монография Деккера в 1913 году, которая обобщала весь накопленный материал по дубильным веществам.

Поиском, выделением и установлением структуры дубильных веществ занимались отечественные ученые Л.Ф.Ильин, А.Л.Курсанов, М.Н.Запрометов, Ф.М.Флавицкий, А.И.Опарин и другие.

С исследованиями строения дубильных веществ связаны имена крупнейших зарубежных химиков: Г.Проктера, Э.Фишера, К.Фрейденберга, П.Каррера.

Дубильные вещества являются производными пирогаллола, пирокатехина, флороглюцина. Простые фенолы дубящее действие не оказывают, но вместе с фенолкарбоновыми кислотами сопутствуют дубильным веществам.

Распространение.

В природе многие растения (особенно двудольные) содержат дубильные вещества. Встречаются преимущественно в представителях класса двудольных, где они накапливаются в максимальных количествах.

Богаты дубильными веществами представители семейств сосновых, ивовых, гречишных, вересковых, буковых, сумаховых, миртовых, розоцветных, бобовых.

Накапливаются, главным образом, в подземных органах многолетних травянистых растений (корневища бадана, змеевика, лапчатки, корневища и кровохлебки), в коре и древесине деревьев и кустарников (кора дуба), плодах черемухи, черники, соплодия ольхи), реже в листьях скумпии **,** сумаха, чая. Среди низших растений они встречаются в лишайниках, грибах, водорослях, среди споровых - во мхах, хвощах, папоротниках.

Низкое содержание дубильных веществ отмечено у злаков.

Семейства розоцветных, бобовых, миртовых насчитывают многочисленные роды и виды, в которых содержание дубильных веществ доходит до 20-30% и более.

 Больше всего (до 50-70%) дубильных веществ найдено в патологических образованиях - галлах.

 Наиболее богаты дубильными веществами тропические растения.

Дубильные вещества содержатся в подземных и надземных частях растений: накапливаются в клеточном соке.

В листьях дубильные вещества, или танниды, обнаружены в клетках эпидермы и паренхимы, окружающих проводящие пучки и жилки, в корневищах и корнях - накапливаются в паренхиме коры и сердцевинных лучах. В механической ткани – отсутствуют.

 Дубильные вещества преимущественно локализованы в вакуолях растительной клетки. Находятся в растворенном состоянии, их можно обнаружить гистохимическими реакциями.

Дубильные вещества вытесняются в цитоплазму, где подвергаются ферментативному окислению и превращаются в коричневые и красные аморфные вещества, называемые флобафенами.

**Факторы, влияющие на накопление дубильных веществ.**

Содержание дубильных веществ в растении зависит от

возраста и фазы развития,

 места произрастания,

климатических,

генетических факторов

 и почвенных условий.

Содержание дубильных веществ изменяется в зависимости от периода вегетации растения.

Установлено, что количество дубильных веществ увеличивается по мере роста растения.

По данным **Чеврениди**, минимальное количество дубильных веществ в подземных органах отмечается весной, в период отрастания растения,

затем оно постепенно увеличивается, достигая наибольшего количества в фазе бутонизации – начале цветения.

 Фаза вегетации влияет не только на количество, но и на качественный состав дубильных веществ.

На накопление дубильных веществ оказывает большее влияние высотный фактор.

 Растения, произрастающие высоко над уровнем моря (бадан, скумпия, сумах), содержат больше дубильных веществ.

Растущие на солнце растения накапливают больше дубильных веществ, чем растущие в тени.

В тропических растениях значительно больше дубильных веществ.

 Растения, произрастающие в сырых местах, содержат больше дубильных веществ, чем растущие в сухих местах.

В молодых растениях дубильных веществ больше, чем в старых.

 В утренние часы (от 7 до 10) содержание таннидов достигает максимума, в середине дня доходит до минимума, а к вечеру вновь повышается.

Наиболее благоприятными для накопления таннидов являются условия умеренного климата (лесная зона и высокогорный альпийский пояс).

Наибольшее содержание ДВ отмечено у растений, произрастающих в плотных известковых почвах, на рыхлых черноземных и песчаных почвах - содержание меньше. Способствуют накоплению ДВ богатые фосфором почвы, а богатые азотом почвы снижают содержание таннидов.

Выявление закономерности в накоплении дубильных веществ в растениях имеет большое практическое значение для правильной организации заготовки сырья.

Биосинтез гидролизуемых дубильных веществ идет по шикиматному пути, конденсированные дубильные вещества образуются по смешанному пути (шикиматному и ацетатному).

**Биологическая роль дубильных веществ.**

Роль таннидов для растений окончательно не выяснена. Существует несколько гипотез.

 Предполагают, что они являются

- запасными веществами (накапливаются в подземных частях многих растений);

- обладая бактерицидными и фунгицидными свойствами как фенольные производные, препятствуют гниению древесины, то есть выполняют защитную функцию для растения против вредителей и в отношении возбудителей патогенных заболеваний;

- являются отбросами жизнедеятельности организмов;

- участвуют в окислительно-восстановительных процессах, являются переносчиками кислорода в растениях

**Лекции**

**Классификация.**

Дубильные вещества – это смеси различных полифенолов, то из-за разнообразия их химического состава классификация затруднена.

По классификации **Проктера (1894)** дубильные вещества в зависимости от природы продуктов их разложения при температуре 180-2000С (без доступа воздуха) подразделил на две основные группы:

1. пирогалловые (дают при разложении пирогаллол);
2. пирокатехиновые (образуется пирокатехин):

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Разновидность дубильных веществ | Нагревание до 180-200°С | Действие раствором солей окисного железа |
| Пирогаллоловая группа | Выделяется пирогаллол | Черно-синее окрашивание |
| Пирокатехиновая группа | Выделяется пирокатехин | Черно-зеленое окрашивание |

 

 **Кислота галловая Пирогаллол Пирокатехин**

 В результате дальнейшего исследования химизма танидов **Фрейденберг в 1933** году уточнил классификацию Проктера и рекомендовал обозначить первую группу (пирогалловые дубильные вещества) как гидролизуемые дубильные вещества, а вторую (пирокатехиновые дубильные вещества) – конденсированные.

 Большинство дубильных веществ растений невозможно однозначно отнести к типу гидролизуемых или конденсированных, поскольку эти группы во многих случаях недостаточно резко разграничены.

В растениях часто содержится смесь дубильных веществ обеих групп.

#  В настоящее время наиболее часто пользуются

 **классификацией Фрейденберга, который выделяет 2 основных группы:**

1. Гидролизуемые дубильные вещества:

А) галлотанины – эфиры галловой кислоты и сахаров;

Б) несахаридные эфиры фенолкарбоновых кислот;

В) эллаготанины – эфиры эллаговой кислоты и сахаров.

1. Конденсированные дубильные вещества:

А) производные флаванолов- 3;

Б) производные флавандиолов- 3,4;

В) производные оксистильбенов.

**1 группа - Гидролизуемые дубильные вещества.**

#  Представляют собой смеси сложных эфиров фенолкарбоновых

кислот с сахарами и несахаридами, которые в условиях кислотного или ферментативного гидролиза распадаются на простейшие составные части (сахар, кислоты галловую, эллаговую, хинную, хлорогеновую).

В зависимости от строения образующихся при полном гидролизе первичных фенольных соединений различают галловые и эллаговые гидролизуемые дубильные вещества.

В обеих этих группах веществ нефенольным компонентом чаще всего бывает моносахарид. Обычно это глюкоза.

**1-я п/группа** - **Галловые дубильные вещества (Галлотанины )–**

Это сложные эфиры гексоз (обычно Д-глюкозы) и галловой кислоты, наиболее важные в группе гидролизуемых дубильных веществ.

 Представителем моногаллоильных эфиров является

 **бета—Д-глюкогаллин,** выделенный из корня китайского ревеня и обнаруженный также в других растениях:



**бета—Д-глюкогаллин**

К наиболее широко известному соединению этой группы относят **китайский таннин**, получаемый из образующихся на листьях патологических наростов (галлов) сумаха китайского **(Rhus chinensis).** По мнению Л.Ф.Ильина, Э.Фишера и К.Фрейденберга китайский таннин представляет собой пента-М-дигаллоил-бета-D-глюкозу, т.е. бета-D-глюкозу, гидроксильные группы которой этерифицированы М-дигалловой кислотой.



китайский таннин

**Турецкий таннин**, выделенный из турецких галлов, образующихся на листьях дуба красильного (**Quercus infectoria**).

К.Фрейденберг предполагал, что у турецкого таннина в среднем одна из пяти гидроксильных групп глюкозы свободна, другая этерифицирована дигалловой кислотой, а остальные – галловой кислотой.

Дубильные вещества этой группы содержатся и преобладают в корневищах и корнях кровохлебки, корневищах змеевика, бадана, соплодиях ольхи, коре дуба.

**2-я подгруппа** - **Эллаговые дубильные вещества или эллаготанины** – это сложные эфиры Д-глюкозы и гексагидроксидифеновой, хебуловой кислоты, и имеют биогенетическое родство с кислотой эллаговой (которую можно рассматривать как дилактон кислоты гексагидроксидифеновой,

 при кислотном гидролизе происходит превращение их в дилактон – кислоту эллаговую, которая выпадает в осадок.

В качестве сахаристого остатка в эллаговых дубильных веществах также чаще всего встречается глюкоза.

 

Кислота эллаговая Кислота гексагидроксидифеновая

Из соплодий ольхи выделены альнитаннины, отличающиеся составом углеводных компонентов:



 **Альнитаннин 11**

**(Диэфир-гексагидроксидифеноила) – 1 – (О-альфа-L-арабопиранозидо)-1-(О-бета-Д-глюкопиранозид)**

 Галлотанинны и эллаготаннины в растениях могут встречаться одновременно.

**3-я подгруппа – несахаридные эфиры фенолкарбоновых кислот – это**

эфиры галловой кислоты с кислотами хинной, гидроксикоричными (хлорогеновой, кофейной, оксикоричной), а также флаванами, например **катехингаллат**



Эта группа гидролизуемых дубильных веществ широко распространена в растительном мире. Галлоидные эфиры кислоты хинной обнаружены в коре дуба узколистного (Quercus stenophilla).

Эфиры галловой кислоты и катехинов находятся в листьях чая (Thea sinensis), например катехингаллат.

Из листьев зеленого чая выделен

**теогаллин.**



**Лекции**

**11 группа - Конденсированные танниды** негликозидного характера.

 Бензольные ядра соединены друг с другом посредством углеродных связей С-С в положениях: С2-С6; С2-С81; С4-С81; С51-С21; С21-С61, что обуславливает их прочность к воздействию кислот, щелочей и ферментов.

Они являются производными главным образом катехинов (флаванола-3) или лейкоантоцианидов (флавандиола-3,4) или сополимерами этих двух типов флавоноидных соединений. Представляют собой олигомеры и полимеры.

 Под действием минеральных кислот они не расщепляются, а увеличивают М.м. с образованием продуктов окислительной конденсации – флобафенов красно-коричневого цвета.

С солями железа дают черно-зеленое окрашивание.

Составной частью конденсированных дубильных веществ является простейшее соединение этой группы – 4-8 конденсированный полимер кахетина, который в положении **6** сконденсирован с остатком производного дигидрохалкона и галлокатехин



**Катехин (3-флаван-3-ол) Галлокатехин**

 Не расщепляются при действии минеральных кислот, а образуют красно-коричневые продукты конденсации, называемые флабофенами.

 Одно из первых химических исследований конденсированных дубильных веществ было проведено **Берцелиусом в 1827 г.**

**На основании модельных опытов Фрейденберг пришел к выводу, что** образование конденсированнных дубильных веществ происходит в результате **окислительной конденсации катехинов**.

При этом пирановое ядро катехиновой молекулы разрывается и **С2 –**атом соединяется углерод-углеродной связью с **С6**-атомом другой молекулы:



Последние исследования показали, что многие конденсированные вещества представляют собой смешанные полимеры, **построенные на основе катехина и лейкоантоцианидина** в результате ферментативной окислительной конденсации с образованием связи «голова-хвост»:

**построенные на основе катехина**



**построенные на основе катехина и лейкоантоцианидина**



К числу растений, содержащих конденсированные дубильные вещества, относятся зверобой, черника, чай китайский.

 Чаще всего в растениях встречается смесь гидролизуемых и конденсированных дубильных веществ с преобладанием соединений той или иной группы (Дуб черешчатый, змеевик, кровохлебка, бадан толстолистный, лапчатка прямостоячая).

**Лекции**

**Физико-химические свойства.**

## Дубильные вещества выделяют из ЛРС в виде смеси полимеров

имеющих среднюю молекулярную массу порядка от 500 до 3000. Они представляют собой как правило, аморфные соединения, очень гигроскопические, образующие при растворении в воде коллоидные растворы, имеют вяжущий вкус.

Плохо растворимы в холодной воде.

Из органических растворителей растворимы в ацетоне, этиловом спирте, смеси этилового спирта и этилового эфира, отчасти в этиловом эфире, этилацетате, пиридине, бутаноле.

Нерастворимы в хлороформе, петролейном эфире, бензоле и сероуглероде.

Многие дубильные вещества оптически активны, легко окисляются на воздухе, приобретая более или менее темную окраску.

В растворе дают слабокислую реакцию.

В кристаллическом состоянии известны только катехины, они плохо растворимы в холодной воде, лучше - в горячей.

 Они легко окисляются при нагревании и на свету. Окисление катехинов особенно быстро протекает в щелочной среде, а также при действии окислительных ферментов.

Способны образовывать прочные молекулярные связи с белками и другими полимерами (пектиновые вещества, целлюлоза). Под действием фермента таназы и кислот гидролизуемые дубильные вещества распадаются на составные части, конденсированные – укрупняются.

Осаждаются растворами белка, алкалоидов, основного ацетата свинца, бихромата калия, сердечных гликозидов.

Как вещества фенольной природы, дубильные вещества легко окисляются перманганатом калия в кислой среде и другими окислителями, образуют окрашенные комплексы с солями тяжелых металлов, трехвалентного железа, бромной водой.

 В лекарственных смесях их нельзя смешивать с солями тяжелых металлов, белковыми веществами и алкалоидами, так как образуются осадки.

**Качественный анализ.**

Для получения суммы дубильных веществ растительное сырье экстрагируют горячей водой в соотношении 1:30 или 1:10.

Качественные реакции на дубильные вещества можно подразделить

на **2 группы:**

1. Общие реакции осаждения – для обнаружения дубильных веществ
2. Групповые – для установления принадлежности дубильных веществ к определенной группе

Для обнаружения дубильных веществ в растительном сырье используют следующие реакции:

1. Специфической реакцией на дубильные вещества является реакция осаждения желатином. Используют 1 %-й раствор желатина на 10 %-ном растворе хлорида натрия. Появляется хлопьевидный осадок, растворимый в избытке желатина. Отрицательная реакция с желатином свидетельствует об отсутствии дубильных веществ.
2. Реакция с солями алкалоидов. Образуется аморфный осадок за счет образования водородных связей с гидроксильными группами дубильных веществ и атомами азота алкалоида.

Эти реакции дают одинаковый результат независимо от группы дубильных веществ.

 **Реакции, позволяющие определить группу дубильных веществ.**

1.Реакция Стиасни – с 40 % раствором формальдегида и конц. HCl -

Конденсированные дубильные вещества образуют осадок кирпично-красного цвета

2.Бромная вода (5 г брома в 1 л воды) - к 2-3 мл испытуемого раствора прибавляют по каплям бромную воду до появления в растворе запаха брома; в случае присутствия конденсированных дубильных веществ образуется оранжевый или желтый осадок.

3. Окрашивание с солями трехвалентного железа, железоаммонийными квасцами –

черно-синее (дубильные вещества гидролизуемой группы, которые являются производными пирогаллола)

или черно-зеленое (дубильные вещества конденсированной группы, которые являются производными пирокатехина).

4.Катехины дают красное окрашивание с ванилином

(в присутствии конц. HCl или 70 %-ной H2SO4 развивается яркая красная окраска).

 Катехины образуют при этой реакции окрашенный продукт следующего строения:

 

1. Реакцией отличающей пирогалловые танниды от пирокатехиновых является реакция нитрозометилуретаном.

При кипячении растворов дубильных веществ с нитрозометилуретаном танниды пирокатехинового ряда осаждаются полностью,

 а присутствие пирогалловых таннидов можно обнаружить в фильтрате путем прибавления железоаммиачных квасцов и натрия ацетата – фильтрат окрашивается в фиолетовый цвет.

1. Свободная эллаговая кислота дает красно-фиолетовую окраску при добавлении нескольких кристаллов нитрита натрия и трех-четырех капель уксусной кислоты.

 7. Для обнаружения связанной эллаговой кислоты (или гаксаоксидифеновой) уксусную кислоту заменяют 0,1 н. серной или соляной кислотой (кармино-красная окраска, переходящая в синюю).

 8. Дубильные вещества с белками создают непроницаемую для воды пленку (дубление). Вызывая частичное свертывание белков, они образуют на слизистых оболочках и раневых поверхностях защитную пленку.

 9. При соприкосновении с воздухом (например, резке свежих корневищ) дубильные вещества легко окисляются, превращаясь во флобафены или красени, которые обусловливают темно-бурую окраску многих кор и других органов, настоев.

Флобафены нерастворимы в холодной воде, растворяются в горячей воде, окрашивая отвары и настой в бурый цвет.

 10. С 10 %-ным раствором среднего ацетата свинца (одновременно добавляют 10 %-ный раствор уксусной кислоты) :

образуется белый осадок, нерастворимый в уксусной кислоте – дубильные вещества гидролизуемой группы (осадок отфильтровывают и в фильтрате определяют содержание конденсированных дубильных веществ, с 1 %-ным раствором железоаммонийных квасцов – черно-зеленое окрашивание);

белый осадок, растворимый в уксусной кислоте – дубильные вещества конденсированной группы.

 11. Для идентификации отдельных соединений используют хроматографический анализ, рассматривая в УФ-свете. Обработку хроматограмм производят раствором железа хлорида или ванилиновым реактивом

Структуру устанавливают с помощью ИК-спектров, ПМР-спектров.

 Реакция с 1 %-ным спиртовым раствором железоаммониевых квасцов является фармакопейной, проводится с отваром из сырья – кора дуба, корневище змеевика, соплодия ольхи, плоды черники;

А также непосредственно в сухом сырье – кора дуба, кора калины, корневища бадана.

**Количественное определение.**

* 1. **Гравиметрические или весовые методы** – основаны на количественном осаждении дубильных веществ желатином, ионами тяжелых металлов или адсорбцией кожным (гольевым) порошком.

Официальным в дубильно-экстрактовой промышленности является **весовой единый метод (ВЕМ):**

 В водных вытяжках из растительного материала вначале определяют общее количество растворимых веществ (сухой остаток) путем высушивания определенного объема вытяжки до постоянной массы;

затем из вытяжки удаляют дубильные вещества, обрабатывая ее обезжиренным кожным порошком; после отделения осадка в фильтрате вновь устанавливают количество сухого остатка.

 Разность в массе сухого остатка до и после обработки вытяжки кожным порошком показывает количество подлинных таннидов.

* 1. **Титриметрические методы**.

К ним относятся:

1) Желатиновый метод - Метод **Якимова и Курницкой** – основан на способности дубильных веществ образовывать нерастворимые комплексы с белками. Водные извлечения из сырья титруют 1 % раствором желатина, в точке эквивалентности комплексы желатино-таннаты растворяются в избытке реактива. Титр устанавливают по чистому таннину. Точку валентности определяют путем отбора наименьшего объема титрованного раствора, вызывающего полное осаждение дубильных веществ.

Метод наиболее точный, т.к. позволяет определить количество истинных дубильных веществ.

Недостатки: длительность определения и трудность установления точки эквивалености.

2) Перманганатометрический метод (метод Левенталя в модификации Курсанова). Это фармакопейный метод, основан на легкой окисляемости перманганатом калия в кислой среде в присутствии индикатора и катализатора индигосульфокислоты, которая в точке эквивалентности раствора меняется от синего до золотисто-желтого.

Особенности определения, позволяющие оттитровать только макромолекулы дубильных веществ: титрование проводится в сильно разбавленных растворах (извлечение разбавляеттся в 20 раз) при комнатной температуре в кислой среде, перманганат добавляется медленно, по каплям, при интенсивном перемешивании.

Метод экономичный, быстрый, прост в исполнении, но недостаточно точен, так как перманганат калия окисляет частично и низкомолекулярные фенольные соединения.

3) Для количественного определения таннина в листьях сумаха и скумпии используется метод осаждения дубильных веществ сульфатом цинка с последующим комплексонометрическим **титрованием** трилоном Б в присутствии ксиленолового оранжевого.

**3. Физико-химические методы.**

1) Фотоэлектроколориметрические *-* основаны на способности ДВ образовывать окрашенные соединения с солями трехвалентного железа, фосфорно-вольфрамовой кислотой, реактивом Фолина-Дениса и др.

2) Хроматоспектрофотометрические и нефелометрические методы используют в научных исследованиях.

**Заготовка.**

Заготовку сырья проводят в период максимального накопления ДВ.

У травянистых растений, как правило, минимальное содержание дубильных веществ отмечается весной в период отрастания, затем их содержание увеличивается и достигает максимума в период бутонизации и цветения (например, корневища лапчатки). К концу вегетации количество ДВ постепенно снижается. У кровохлебки максимум ДВ накапливается в фазу развития разеточных листьев, в фазу цветения их содержание снижается, а осенью увеличивается. Фаза вегетации влияет не только на количество, но и на качественный состав ДВ. Весной, в период сокодвижения, в коре деревьев и кустарников и в фазу отрастания у травянистых растений преимущественно накапливаются гидролизуемые ДВ, а осенью в фазу отмирания растений - конденсированные ДВ и продукты их полимеризации - флобафены (красени).

Производится в период наибольшего содержания в растениях дубильных веществ, исключить попадания воды на сырье.

**Условия сушки.**

 После сбора сырье необходимо быстро высушить, так как под влиянием ферментов происходят окисление и гидролиз дубильных веществ.

Собранное сырье сушат на воздухе в тени или в сушилках при температуре 50-60 градусов. Подземные органы и кору дуба можно сушить на солнце.

 **Условия хранения.**

Хранят в сухом помещении хорошо проветриваемых помещениях без доступа прямых солнечных лучей по общему списку в течение *2-6* лет,

в плотной упаковке, желательно в целом виде, так как в измельченном состоянии сырье подвергается быстрому окислению вследствие увеличения поверхности соприкосновения с кислородом воздуха.

**Пути использования сырья, содержащего дубильные вещества.**

Кроме источников танина, все изучаемые объекты включены в приказ 19.07.99 г., разрешающий безрецептурный отпуск сырья из аптек. В экстемпоральной рецептуре и в домашних условиях сырье используют в виде отваров и в составе сборов.

Из листьев скумпии кожевенной, сумаха дубильного, чая китайского, галлов китайских и турецких получают танин и комбинированные препараты «Танальбин» (комплекс таннина с белком казеином) и «Тансал» (комплекс танальбина с фенилсалицилатом). Из соплодий ольхи получают препарат «Альтан».

Медицинское применение сырья и препаратов, содержащих дубильные вещества.

Сырье и препараты, содержащие ДВ, применяются наружно и внутрь как вяжущие, противовоспалительные, бактерицидные и кровоостанавливающие средства. Действие основано на способности ДВ связываться с белками с образованием плотных альбуминатов.

При соприкосновении с воспаленной слизистой оболочкой или раневой поверхностью образуются тонкая поверхностная пленка, защищающая от раздражения чувствительные нервные окончания. Происходит уплотнение клеточных мембран, сужение кровеносных сосудов, уменьшается выделение экссудатов, что приводит к уменьшению воспалительного процесса.

Благодаря способности ДВ образовывать осадки с алкалоидами, сердечными гликозидами, солями тяжелых металлов их используют как антидоты при отравлении этими веществами.

Наружно при заболеваниях полости рта, зева, гортани (стоматиты, гингивиты, фарингиты, ангины), а также при ожогах применяют отвары коры дуба, корневищ бадана, змеевика, лапчатки, корневищ и корней кровохлебки, и препарат «Альтан».

Внутрь при желудочно-кишечных заболеваниях (колитах, энтероколитах, поносах, дизентерии) применяют препараты танина («Танальбин», «Тансал», «Альтан», отвары плодов черники, черемухи (особенно в детской практике»), соплодий ольхи, корневищ бадана, змеевика, лапчатки, корневищ и корней кровохлебки.

Как кровоостанавливающие средства при маточных, желудочных и геморроидальных кровотечениях применяют отвары коры калины, корневищ и корней кровохлебки, корневищ лапчатки, соплодий ольхи.

Отвары готовят в соотношении 1:5 или 1:10. Нельзя применять сильно концентрированные отвары, так как при этом, пленка альбуминатов высыхает, появляются трещины и возникает вторичный воспалительный процесс.

Экспериментально установлено противоопухолевое действие дубильных веществ водного экстракта экзокарпия плодов гранатника (при лимфосаркоме, саркоме и других заболеваниях) и препарата «Ханерол», полученного основе эллаготаннинов и полисахаридов соцветий кипрея обыкновенного (иван-чай) при раке желудка и легких.

Лекции

Экстракционные процессы, теоретические основы и аппаратура этих процессов в процессе выделения природных дубителей

 Экстракция как процесс разделения веществ между двумя фазами была описана еще в XIX веке. Однако ее бурное развитие началось в 50-х гг. XX ве- ка. В это время при помощи экстракции были решены важные научно- технические задачи атомной энергетики, в частности: вопросы переработки ядерного топлива, очистки и выделения многих радиоактивных элементов.

К достоинствам экстракции можно отнести:

• простоту аппаратурного оформления;

• быстроту процесса – экстракционное равновесие устанавливается за время от нескольких до десятков минут;

• мягкие условия, исключающие деструкцию веществ – процесс экстракции проводится, как правило, при атмосферном давлении и комнатной температуре;

• высокую эффективность, полноту разделения и концентрирования;

 • сочетаемость с другими методами: хроматографией, фотометрией, атом- ной абсорбциейредь, привело к появлению новых аспектов практического применения, в том числе и в аналитической химии.

 Экстракционные процессы количественно характеризуются коэффициентом распределения, который весьма чувствителен к изменению условий экстракции и является в общем случае переменной величиной. Если - вещество не удовлетворяет указанным требованиям, оно не может рассматриваться как высаливатель, хотя в некоторых случаях добавление комплексообразователей в систему значительно увеличивает коэффициент распределения. При качественной и количественной характеристике высаливания всегда необходимо учитывать, что одно и то же вещество ( чаще всего минеральная кислота, в том числе и с одноименным анионом) в различных экстракционных системах может вести себя и как высаливатель, и как комплексообразователь. Поэтому в более или менее чистом виде высаливание встречается только в водных растворах слабых комплексообразователей, например в хлорно - и азотнокислых растворах и отчасти в солянокислых.

Экстракционные процессы широко применяют для извлечения ценных веществ из смесей, очистки жидкостей или твердых веществ от примесей.

Экстракционные процессы осуществляют в аппаратах, называемых экстракторами.

Экстракционные процессы проводятся чаще всего при постоянных давлении и температуре.

Экстракционные процессы могут быть и одностадийными. Одностадийными являются и такие простейшие экстракционные, установки, как часто встречающиеся в промышленной практике установки для водной промывки различных органических продуктов.  Экстракционные процессы, так же как и сорбционно, практически но встречаются к чистом виде. Обычно имеет место два или три процесса одновременно, но по тому, который из них имеет доминирующее значение, их можно отнести к тому или иному типу.

Экстракционный процесс, как и любой другой, отличают определенные недостатки. Один из них - потери экстрагента, небольшие при переработке осветленных растворов и резко возрастающие при наличии в системе твердых частиц. Плохое расслаивание фаз из-за образования эмульсий ( или по другим причинам) может привести к полному расстройству процесса.

Экстракционные аппараты для систем жидкость—жидкость

Жидкостную экстракцию, т. е. процесс разделения жидких компонентов с помощью жидкого растворителя (экстра- гента), широко применяют в процессах переработки нефти, для разделения ароматических и алифатических углеводородов, для обезвоживания уксусной кислоты, при разделении редкоземельных элементов и др. Процесс экстракции осуществляется в аппаратах, называемых экстракторами.

Экстракторы, в которых взаимное движение и сепарация контактирующих фаз генерируется силами гравитации, называются гравитационными, или колонными, в отличие от центробежных экстракторов, где взаимодействие и сепарация фаз обусловлены полем центробежных сил.

**Колонные экстракторы** для системы жидкость—жидкость разделяют на аппараты без подвода энергии и с подводом энергии.

К первым относятся распылительные, насадочные и ситчатые экстракторы, ко вторым — смесительно-отстойные, роторные, пульсационные, вибрационные и др.

Распылительные экстракционные аппараты представляют собой полые колонны, в которых одна из фаз движется сплошным потоком, а другая — в виде капель. Эти аппараты просты по конструкции, но мало эффективны. Насадочные экстракционные колонны по конструкции аналогичны рассмотренным выше на- садочным колоннам для процессов ректификации и абсорбции. В качестве насадки в них используют преимущественно кольца Рашига, которые укладывают на опорные решетки колосникового типа.



Рис-1: Ситчатая экстракционная колонна. Рис-2: Экстракционная колонна Шайбеля

Ситчатая экстракционная колонна (рис-1) имеет вертикальный цилиндрический корпус 1 и перфорированные (ситчатые) тарелки 2, снабженные переливными устройствами 3. Колонна работает следующим образом. Тяжелая фаза*ТФ* через штуцер4 подается непрерывно в колонну, сплошным потоком опускается по колонне и удаляется через штуцер 7. Легкая фаза*ЛФ* непрерывно поступает через штуцер6 в колонну под нижнюю тарелку 2. Проходя через отверстия тарелки, эта фаза диспергируется и в виде капель поднимается под следующую тарелку. В верхней части дисперсная фаза коалесцирует в сплошной слой, образуя уровень раздела фаз*а* и удаляется через штуцер5*.* В процессе образования капель и их движения осуществляется процесс массообмена.

Из аппаратов, работающих с подводом энергии, выделим прежде всего роторные экстракторы.

Одной из первых конструкций роторных экстракторов является колонна Шайбеля (рис-2), состоящая из чередующихся смесительных 1 и отстойных 2 секций. Для перемешивания в смесительных секциях размещены закрепленные на валу мешалки 3. Отстойные секции заполнены насадкой (плетеной сеткой с крупными ячейками).



Рис-3: Экстракционные колонны с мешалками

В конструкции, показанной на (рис-3, а), смесительная секция I изолирована от отстойной секции II горизонтальными ста- торными кольцами 1. В более поздних конструкциях колонн Шайбеля (рис-3, б) перемешивание фаз осуществляется турбинными мешалками 1 в зоне между неподвижными кольцевыми перегородками 2 и слоем проволочной сетки 3.



Рис-4: Роторно-дисковый экстрактор

Роторно-дисковый экстрактор (рис-4) представляет собой колонну, по оси которой установлен ротор в виде вертикального вала 1 с круглыми горизонтальными дисками2*.* Диски вращаются в полости секции, образованной закрепленными на корпусе статорными кольцами 3. Ротор приводится во вращение от электропривода 4*.* Легкая фаза*ЛФ* вводится в аппарат снизу, а тяжелая*ТФ*— сверху.

Под действием вращающихся дисков фазы в секциях совершают сложное циркуляционное движение, при котором совмещены радиальное и осевое движение жидкости. Дисперсйая и сплошная фазы движутся противотоком; капли дробятся дисками, отбрасываются на периферию колонны, сталкиваются со стенками колонны и между собой. Одновременно с дроблением капель происходит их коалесценция.



Рис-5 : Роторно дисковый экстрактор с асимметричным расположенным валом

способ раздельного выделения дубильных веществ и флавоноидов из лекарственного растительного сырья.

# Изобретение относится к фармацевтической промышленности, в частности к способу раздельного выделения дубильных веществ и флавоноидов из лекарственного растительного сырья. Способ раздельного выделения дубильных веществ и флавоноидов из лекарственного растительного сырья, заключающийся в том, что сырье сначала экстрагируют очищенной водой при определенных условиях, полученный экстракт, содержащий сумму дубильных веществ, сливают, а экстракцию обработанного сырья ведут новой порцией воды при определенных условиях с получением экстракта, содержащего флавоноиды. Способ позволяет выделить сумму дубильных веществ из растительного сырья при незначительном экстрагировании флавоноидов, а затем выделить сумму флавоноидов, повысив их экстракцию в воду по сравнению с самопроизвольным процессом. 3 табл.

#  Несмотря на то, что в фармакогнозии известно множество способов экстракции биологически активных веществ (БАВ) из лекарственного растительного сырья (ЛРС), избирательное выделение отдельных групп соединений остается актуальной задачей. Очищенные фракции БАВ используются при создании ряда лекарственных препаратов и биологически активных добавок к пище.

# Перспективным методом, позволяющим существенно повысить выход БАВ из растительного сырья, является экстракция под действием электрического поля. Этот вид экстракции особенно актуален в случае использования в качестве экстрагента воды - самой физиологичной жидкости, так как увеличивает выход даже малорастворимых соединений [Пономарев В.Д. Экстрагирование лекарственного сырья.: Медицина, 1976, с.123-125; I. Sensoy and S.K. Sastry. Extraction using moderate electric fields // J. Food Sci, 2004. 69 (1)].

Однако в литературе отсутствуют данные по изучению возможностей выделения флавоноидов и дубильных веществ в воду отдельно друг от друга в условиях комнатной температуры при минимальной силе тока.

Известен также способ приготовления экстракта из прополиса путем пропускания электрического тока через воду до достижения экстрактом рН 7.

 Пропускание электрического тока через воду осуществляют посредством помещенных в воду противоположно заряженных электродов, причем прополис размещают в катодной зоне, которую отделяют от анодной с помощью фильтрующей перегородки, а содержание восковых соединений в нем не более 1 мас. от растворяемого прополиса. [RU РФ 2090089, 2002. Способ приготовления экстракта прополиса и экстракт прополиса] Однако этот способ позволяет перевести в водную среду весь комплекс соединений прополиса.

Описан способ холодной водной экстракции флавоноидов под действием переменного электрического поля, не предусматривающий разделение флавоноидов и дубильных веществ ([RU 2453322](http://www.freepatent.ru/patents/2453322) «Способ холодной водной экстракции флавоноидов из лекарственного растительного сырья»).

Описан способ экстракции антиоксидантов из листьев толокнянки под действием постоянного электрического тока. Авторами установлено, что наиболее полно природные антиоксиданты извлекаются методом мацерации в постоянном электрическом поле (U=35 В, I=250 мА) в течение 2 ч при температуре 303 K и постоянном перемешивании [Николаевский А.Н. и др. Получение антиоксиданта из листьев толокнянки экстракцией под действием постоянного электрического тока. // Хим.-фарм. журнал, 2008. - N3. - C.25-27], где в качестве экстрагента использовался 1% раствор кислоты уксусной с добавлением в качестве поверхностно-активного вещества твина-80.

Из известного уровня техники не следует возможность раздельного выделения флавоноидов и дубильных веществ из лекарственного сырья холодной водой.

Задача изобретения - раздельное выделение дубильных веществ и флавоноидов из лекарственного растительного сырья посредством холодной водной экстракции под действием постоянного и переменного электрического поля.

Поставленная задача решается способом раздельного выделения дубильных веществ и флавоноидов из лекарственного растительного сырья, заключающимся в том, что сырье сначала экстрагируют очищенной водой при комнатной температуре при постоянном напряжении электрического поля 9-12 В, в течение 30-40 мин, полученный экстракт, содержащий сумму дубильных веществ, сливают, а экстракцию обработанного сырья ведут новой порцией воды при переменном напряжении электрического поля 4 В с частотой 77-100 Гц в течение 30-40 мин с получением экстракта, содержащего флавоноиды.

Практически это осуществляется следующим образом: между двумя сетчатыми электродами из нержавеющей стали помещается навеска ЛРС. Электроды с навеской погружаются в стакан с очищенной водой. К внешним контактам электродов подводится напряжение 9-12 В от генератора постоянного напряжения с частотой, равной 0. Раствор перемешивается магнитной мешалкой с целью облегчения процесса диффузии БАВ в раствор. Время экстракции составляет 30-40 мин. При этом в экстракт переходит сумма дубильных веществ.

Затем экстракт, содержащий сумму дубильных веществ, сливают, а экстракцию обработанного сырья ведут новой порцией воды при переменном напряжении электрического поля 4 В с частотой 77-100 Гц в течение 30-40 мин с получением экстракта, содержащего флавоноиды.

Поскольку электропроводность дистиллированной воды практически равна нулю, то и ток (I) практически равен нулю, то есть в соответствии с законом Джоуля-Ленца процесс экстракции не сопровождается разогревом раствора.

Пример. Экстракция флавоноидов и дубильных веществ из цветков бессмертника, травы полыни, цветков ромашки.

Измельченное сырье массой около 1 г (точная навеска) помещали между двумя сетчатыми электродами из нержавеющей стали. Электроды с навеской погружали в стакан с очищенной водой. К внешним контактам электродов подводили напряжение 9-12 В от генератора постоянного напряжения с частотой, равной 0. Раствор перемешивался магнитной мешалкой с целью облегчения процесса диффузии БАВ в раствор. Время экстракции составляло 30-40 мин. При этом в экстракт переходила сумма дубильных веществ.

Затем экстракт, содержащий сумму дубильных веществ, сливали в стакан с обработанным сырьем, приливали новую порцию воды объемом 150 мл. К внешним контактам электродов подводили напряжение 4 В от генератора переменного напряжения частотой 77-100 Гц. Раствор перемешивался магнитной мешалкой в течение 30-40 мин. При этом в воду экстрагировались флавоноиды.

Для сравнения получали также контрольный экстракт без наложения электрического поля при перемешивании экстрагента в течение 1 ч. Для этого навеску сырья массой около 1 г (точная навеска) помещали между электродами в стакан с дистиллированной водой объемом 150 мл и перемешивали магнитной мешалкой в течение 30-40.

Сумму дубильных веществ определяли перманганатометрическим титрованием с индикатором индигосульфокислотой. К 20 мл извлечения прибавляли 300 мл воды и 25 мл индигосульфокислоты, затем перемешивали и титровали раствором калия перманганата с концентрацией 0,02 моль/л. Сумму флавоноидов в пересчете на рутин устанавливали спектрофотометрическим методом (прибор - Specord UV-VIS) после реакции с избытком алюминия хлорида.

К 20 мл извлечения добавляли 2 мл 5% спиртового раствора алюминия хлорида и доводили объем в мерной колбе до 25 мл 70% этанолом. В качестве раствора сравнения использовали 20 мл извлечения, разбавленного до 25 мл 70% этанолом. Спектры снимали через 20 мин после начала реакции.

**Количественное содержание флавоноидов и дубильных веществ в экстрактах цветков бессмертника, травы полыни и цветков ромашки указано в табл.1, 2 и 3 соответственно.**

|  |
| --- |
| Таблица 1 |
| n=5; f=0,95 |
| Показатель | Экстракт, полученный при постоянном напряжении | Экстракт, полученный при переменном напряжении | Контрольный опыт (без напряжения) |
| Содержание дубильных веществ в пересчете на танин, % | 1,87±0,03 | не обнаружено | 0,25±0,01 |
| Содержание флавоноидов в пересчете на рутин, % | 0,012±0,002 | 0,39±0,03 | 0,014±0,004 |

|  |
| --- |
| Таблица 2 |
| n=5; f=0,95 |
| Показатель | Экстракт, полученный при постоянном напряжении | Экстракт, полученный при переменном напряжении | Контрольный опыт (без напряжения) |
| Содержание дубильных веществ в пересчете на танин, % | 1,25±0,03 | не обнаружено | 0,37±0,01 |
| Содержание флавоноидов в пересчете на рутин, % | 0,004±0,001 | 0,026±0,002 | 0,008±0,003 |

|  |
| --- |
| Таблица 3 |
| n=5; f=0,95 |
| Показатель | Экстракт, полученный при постоянном напряжении | Экстракт, полученный при переменном напряжении | Контрольный опыт (без напряжения) |
| Содержание дубильных веществ в пересчете на танин, % | 1,18±0,02 | не обнаружено | 0,22±0,01 |
| Содержание флавоноидов в пересчете на рутин, % | 0,003±0,001 | 0,023±0,002 | 0,006±0,002 |

Как видно из представленных данных, при постоянном напряжении, равном 9-12 В, извлекается сумма дубильных веществ, причем эффективность их экстракции выше, чем в контрольном опыте. Сумма флавоноидов, обнаруженная в экстракте, полученном в этих условиях меньше, чем в контрольном опыте и очень мала по сравнению с содержанием дубильных веществ.

 При воздействии переменного напряжения извлекается сумма флавоноидов, причем эффективность их экстракции выше, чем в контрольном опыте. Дубильные вещества в данном экстракте не обнаруживаются.

Таким образом возможно избирательно экстрагировать сумму дубильных веществ и сумму флавоноидов из растительного сырья в одном аппарате, существенно повышая выход БАВ в воду.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ раздельного выделения дубильных веществ и флавоноидов из лекарственного растительного сырья, заключающийся в том, что сырье сначала экстрагируют очищенной водой при комнатной температуре при постоянном напряжении электрического поля 9-12 В, в течение 30-40 мин, полученный экстракт, содержащий сумму дубильных веществ, сливают, а экстракцию обработанного сырья ведут новой порцией воды при переменном напряжении электрического поля 4 В с частотой 77-100 Гц в течение 30-40 мин с получением экстракта, содержащего флавоноиды.

## **Лекция**

## ДУБИЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Под термином «дубильные» вещества понимают специфи-ческое «дубящее» действие органических веществ, чаще полифенольной природы.

Практически во всех растениях содержатся дубильные вещества гидролизуемого, конденсированного или смешанного типа. Например:

**Гидролизуемые дубильные вещества** – сложные эфиры на основе углеводов и фенолокислот. В качестве углеводного фрагмента чаще других описана глюкоза, из фенолокислот – галловая (галлотанины), эллаговая (эллаготанины) и др. кислоты.

**Конденсированные дубильные вещества** – ди-, три-, тетра-, пента-… поли- С-О-С или С-С продукты конденсации гомо- или гетерофла-воноидов различной степени окисленности.

В большей части конденси-рованные дубильные вещества являются полимерами флаван-3-олов (катехинов) и флаван-3,4-диолов (лейкоцианидинов) или сополимерами этих двух типов флавоноидных молекул с моле-кулярной массой 700-5000; более низкомолекулярные соединения имеют вяжущий вкус и не способны к дублению («пищевые», «чайные» танины).

Дубильные вещества накапливаются в разных частях растений, чаще в коре, корнях, корневищах, меньше – в листьях, стеблях, кожуре плодов.

Поскольку дубильные вещества в растениях содержатся в растворенном состоянии, они обнаруживаются при гистохими-ческой диагностике и качественными реакциями из водных или водно-органических извлечений.

Поскольку основу гидролизуемых дубильных веществ чаще составляют галловая, м-дигалловая и эллаговая кислоты, которые являются производными пирогаллола, с раствором ЖАК и солей железа окисного они дают черно-синее окрашивание или осадки, как и пирогаллол.

Конденсированные дубильные вещества содержат звенья пирокатехина и с указанными реагентами дают темно-зеленое окрашивание или осадки. Достаточно надежной для различия пирогалловых и пирокатехиновых танинов является реакция с нитрозометилуретаном, который осаждает пирокатехиновые дубильные вещества при кипячении.

***Выделение:***

1. Около 1 г измельченного растительного сырья заливают 100 мл воды очищенной или 50% водным ацетоном, нагревают на водяной бане 30 мин, фильтруют.
2. Навеску препарата, около 0.2 г растворяют в спирте этиловом, ацетоне 50% или в воде очищенной, фильтруют.

Для проведения качественных реакций используют 1-3 мл полученных извлечений.

***Качественный анализ [11,12]:***

Дубильные вещества являются полифенолами и для них характерны все реакции, указанные в разделах: фенолы, фенолокислоты и флавоноиды. Можно использовать и реакции, указанные ниже, позволяющие отличить типы дубильных молекул.

* + - Добавляют 1-3 капли 1% спиртового раствора хинина (антипирина), появляется сначала окрашивание, затем выпадает осадок (*смешанные дубильные вещества*).
* Добавляют 1-3 капли 1% раствора квасцов железо-аммониевых, появляется черно-синее окрашивание (*гидролизу-емые дубильные вещества*), черно-зеленое и черное (*конденси-рованные дубильные вещества*).
* Добавляют 5 мл смеси из 2 мл кислоты хлороводородной разбавленной 1:1 и 3 мл 40% раствора формальдегида, кипятят с обратным холодильником 30 минут, выпадает осадок (*конденсированные дубильные вещества*). Осадок отфильтро-вывают, к фильтрату добавляют 10 капель 1% раствора квасцов железо-аммониевых и около 0.2 г кристаллического свинца ацетата, перемешивают, появляется синее или фиолетовое окрашивание (*гидролизуемые дубильные вещества*).
* Добавляют по каплям бромную воду (5 г брома в 1 л воды) до появления запаха брома, выпадает осадок (*конденсированные дубильные вещества, катехины*).
* Добавляют 2 мл 10% кислоты уксусной и 1 мл 10% раствора средней соли свинца ацетата, появляется осадок (*гидролизуемые дубильные вещества*). Осадок отфильтровы-вают, добавляют 5 капель 1% раствора квасцов железоаммони-евых и 0.1 г свинца ацетата, появляется черно-зеленое окрашивание (*конденсированные дубильные вещества*).
* Добавляют несколько кристаллов натрия нитрата и 2 капли 0.1н раствора кислоты хлороводородной, появляется коричневое окрашивание (*гидролизуемые дубильные вещества*).
* Добавляют 1-3 мл 5% раствора натрия нитрита в 2% кислоте уксусной, появляется коричневое окрашивание (*эллаго-танины*).
* Добавляют несколько капель 1% раствора ванилина в кислоте хлороводородной концентрированной, появляется красное окрашивание (*конденсированные дубильные вещества, катехины*).
	+ Добавляют сухой или в растворе нитрозометилуретан, нагревают 5-10 минут на водяной бане, появляется осадок (*дубильные вещества пирокатехиновой природы*); осадок отфильтровывают, к фильтрату добавляют несколько капель 1% раствора квасцов железоаммониевых и кристаллик натрия ацетата, появляется фиолетовое окрашивание (*дубильные вещества пирогалловой группы*).
	+ Добавляют по каплям 1% раствор желатина, появляется муть, исчезающая при прибавлении избытка желатины (*дубильные вещества*).

***Методы хроматографии*** широко применяются для установления структуры растительных дубильных веществ, идентификации индивидуальных соединений, контроля за ходом анализа.

При этом для варианта двумерной хроматографии на бумаге используют следующие системы растворителей: н-бутиловый спирт - уксусная кислота - вода в соотношениях 6:1:8, 4:1:5, 40:12.5:29, в одном направлении и кислота уксусная 2%, 6% и 15% - во втором. Для одномерной бумажной хроматографии применяют системы растворителей: соляная кислота - уксусная кислота - вода (3:3:1), н-бутиловый спирт - уксусная кислота – вода - этиленгликоль (4:1:5:1), муравьиная кислота - соляная кислота - вода (5:3:2), н-бутиловый спирт - соляная кислота - вода (7:2:5).

Для хроматографии в тонком слое сорбента более пригодны системы: ацетон – вода - пиридин (20:4:1), бензол - метиловый спирт - пиридин (16:2:1), бензол - этиловый спирт (1:1), бензол-ацетон (1:5, 1:4, 1:3).

Дубильные вещества гидролизуемого типа методом ВЭЖХ успешно разделялись и анализировались группой японских ученых под руководством Т.Окуда. Ими проведено исследование растительных дубильных экстрактов с использованием различных вариантов состава подвижной и неподвижной фаз. Наиболее удачные результаты при работе с колонкой Merck LiChrosorb RP18 были достигнуты с использованием в качестве подвижной фазы смеси: 0.01М метафосфорная кислота-0.01М дигидрофосфат калия-ацетонитрил (42.5:42.5:15). Подобные результаты на колонке с Девелосилом 60-5 наблюдались при использовании смеси гексан - метиловый спирт – тетрагидрофуран - муравьиная кислота (60:45:15:1) в качестве подвижной фазы, с использованием УФ-детектора (280 нм) [61]. При обращенно-фазном распределении на колонке YMC-pack SIL-60 наиболее четкого разделения достигали используя подвижную фазу: н-гексан – метиловый спирт – тетрагидрофуран – муравьиная кислота (60:45:15:1), содержащую щавелевую кислоту (500 мг/1.2 л) или н-гексан – этилацетат (2:1) и использовании УФ-детектора (280 нм) [62].

Описано использование колонок с LiChrosorb RP-селект В и с Лихросфером RP18 с УФ-детектором (254 нм) при расходе подвижной фазы равной 1.2 мл/мин: 0.01М фосфорная кислота - 0.01М дигидрофосфат калия - ацетонитрил (41:41:18), (4:4:2), (47.5:47.5:5), (44:44:12). При этом было отмечено, что дегидрогексаоксидифеновая группа в молекуле дегидроэллаго-танинов, которая образует в водном растворе равновесную смесь изомерных гидратированных гемиацеталей, дает аддукты в спиртовых растворах. При обращенно-фазной ВЭЖХ эта смесь аддуктов показывала несколько пиков, соответствующих изомерным компонентам. Существование этой аномалии в ВЭЖХ можно устранить, если дегидроэллаготанины вводить в растворителях, отличных от спиртов. Галлотанины, которые имеют свободные аномерные оксигруппы, также показывают мультиплетные сигналы, хотя смесь аномеров сахара обычно дает синглетный пик в ВЭЖХ. Аномеры, в зависимости от числа свободных аномерных гидроксилов в молекуле галлотанинов, показывают два или более пиков. Простым методом анализа для таких танинов – является хроматографирование после прибавления боргидрида натрия к их метанольному раствору [63].

Для анализа эллаготанинов методом ВЭЖХ с обращенными фазами предложено использовать колонку с С18-функциональным сорбентом (5 мкм) и подвижной фазой: (85:14:1) вода – ацетонитрил - изопропиловый спирт, содержащей 0.05 моль/л триэтаноламина, при расходе подвижной фазы 1 мл/мин и УФ-детектировании (254 нм) [64].

Оптимальных результатов в разделении и анализе конденсированных дубильных веществ удалось достичь группе бразильских ученых под руководством Дж.Дэвида. Наиболее удачными, по их мнению, являются следующие неподвижные фазы: Лихросорб RP-8 (10 мкм), (использовалась колонка (250х4.6)); Сферисорб гексил (5 мкм), (колонка (120х4.6)); и Гиперсил SAS (5 мкм), (колонка (120х4.6)) с использованием УФ-детектора (280 нм), при градиентном элюировании смесями А: вода+0.1% перхлорная кислота и Б: метиловый спирт от 100% А до 100% Б в течение 20 минут, при расходе подвижной фазы 2 мл/мин [65].

Хорошие результаты при разделении конденсированных танинов, выделенных из ягод клюквы, получены на колонке с Нуклеосилом С18 при 320С и градиентном элюировании смесью уксусной кислоты и воды от 10:90 до 82:18 за 47 минут и от 82:18 до 100:0 за 8 минут, при расходе подвижной фазы 0.8 мл/мин и УФ-детектировании (277 нм) [66].

При разделении и анализе смешанных танинов хороших результатов удалось достичь на колонке Diasorb-130-C16T при повышении концентрации ацетонитрила в 0.1М орто-форфорной кислоте от 0 до 15% за 180 минут, с дальнейшим элюированием смесью ацетонитрила и муравьиной кислоты при повышении концентрации ацетонитрила от 0 до 30% 80 мин при расходе подвижной фазы 4 мл/мин и использовании УФ-детектора (280 нм) [67].

***Количественное определение:***

Поскольку не существует строго специфичной методики извлечения только дубильных веществ, то спутниками могут быть любые водо-, спирто- или водоспирторастворимые вещества, которые меняют цвет при качественном анализе и сказываются на результатах количественного анализа.

Так, по методике [7], перманганатометрическое титрование дает завышенные результаты за счет окисления всех ненасы-щенных сопутствующих веществ (каротиноиды, коричные и оксикислоты, спирты, альдегиды, фенолы и т.д.).

Различия в химической природе дубильных веществ учтены в методике, описанной Н.И.Гринкевич [11], где введены коэффициенты пересчета на гидролизуемые и на конденсированные дубильные вещества.

**Метод 1.** Около 3 г (точная навеска) измель­ченного сырья, помещают в коническую колбу вместимостью 100 мл, прибавляют 50 мл горячей воды и нагревают на кипящей водяной бане в течение 2 часов. Водное извлечение декантируют, к сырью в колбе прибавляют еще 50 мл горячей воды и повторно экстрагируют сырье, как указано выше.

Объединенные извлечения фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят объем раствора водой очищенной до метки.

10 мл полученного раствора переносят в коническую колбу вместимостью 500 мл, добавляют 100 мл воды очищенной, 10 мл раствора индигосульфокислоты и титруют при постоян-ном перемешивании 0.02М раствором калия перманганата до появления золотисто-желтого окрашивания. Параллельно титруют 10 мл индигосульфокислоты в 100 мл воды очищенной.

1 мл 0.02М раствора калия перманганата соответствует 0.004157 г гидролизуемых дубильных веществ или 0.00582 г конденсированных дубильных веществ в пересчете на танин.

Содержание дубильных веществ (Х) в процентах в пересчете на абсолютно сухое сырье вычисляют по формуле:

(V1 – V2) **.** К **.** D **.** V **.** 100 **.** 100

X =

V3 **.** m **.** (100 - W)

где V1 - объем 0.02М раствора калия перманганата, израсхо-дованного на титрование экстракта, в миллилитрах;

V2 - объем 0.02М раствора калия перманганата, израсходованного на титрование в контрольном опыте, в миллилитрах;

V3 - объ­ем экстракта, взятого на титрование, в миллилитрах;

V - объ­ем экстракта, в миллилитрах;

m - масса навески сырья, в граммах;

W - потеря в массе при высушивании сырья, в процентах;

D – коэффициент пересчета на соответствующие дубильные вещества.

**Примечания. Приготовление 0.02М раствора калия перманганата.** 3.3 г калия перманганата помещают в колбу вместимостью 1000 мл, растворяют в воде очищенной, доводят объем раствора до 1 литра, кипятят в течение 10 мин, закрывают пробкой, оставляют на 2 суток в темном месте.

**Приготовление раствора индигосульфокис-лоты**. 1 г индигокармина растворяют в 25 мл кислоты серной концентрированной и осторожно доводят объем раствора водой очищенной до 1 л.

В научной литературе описаны гравиметрический, фото-колориметрический, спектрофотометрический, титрометри-ческий и другие методы, основанные на способности дубильных веществ к комплексо- или хелатообразованию, к осаждению с солями железа, свинца, реактивом Фолина-Дениса, фосфорно-вольфрамовой кислотой, нефелометрический, хроматоспектро-фотометрический и другие методы [7,11,48,68,69].

**Метод 2.** Около 2 г (точная навеска) измель­ченного сырья, помещают в колбу вместимостью 100 мл, прибавляют 50 мл спирта этилового 30% и нагревают с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 1 часа, охлаждают. Извлечение фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 мл. Повторяют процесс экстракции еще 2 раза с использованием 30 и 20 мл спирта, извлечения фильтруют в ту же колбу и доводят объем раствора спиртом этиловым 30% до метки. (\*)

20 мл полученного раствора наливают в пробирку для центрифугирования, прибавляют 20 мл реактива осаждения, перемешивают стеклянной палочкой. Через 30 минут смесь центрифугируют в течение 10 минут с частотой вращения 3000 об/мин. Надосадочную жидкость сливают, к осадку добавляют 20 мл 0.25% раствора аммиака. Перемешивают той же палочкой и снова центрифугируют в течение 10 минут. Надосадочную жидкость сливают, осадок в пробирке растворяют в 5 мл 30% раствора кислоты уксусной и переносят количественно в колбу на 250 мл с помощью 70-100 мл воды очищенной.

Полученный раствор нейтрализуют 25 мл 5% раствора натрия гидрокарбоната, прибавляют 0.5 мл ксиленового оранжевого и титруют 0.01М раствором трилона Б до изменения красновато-фиолетовой окраски раствора в желтую.

1 мл 0.01М раствора трилона Б соответствует 0.0013 г танина.

Содержание дубильных веществ, в пересчете на абсолютно сухое сырье, в процентах (Х) вычисляют по формуле:

К **.** V **.** 0,0013 **.** 100 **.** 100 **.** 100

X =

20 **.** m **.** (100 - W)

где V - объ­ем трилона Б, израсходованный на титрование, в миллилитрах;

 m - масса навески сырья, в граммах;

 W - потеря в массе при высушивании сырья, в процентах;

 K – поправка к титру 0.01М раствора трилона Б (динатриевой соли кислоты этилендиаминтетрауксусной).

*\* При анализе препаратов точную навеску (около 0.2 г) растворяют в спирте этиловом 30% в мерной колбе на 100 мл, доводят объем до метки тем же растворителем. Далее по тексту.*

**Примечания. Приготовление реактива осажде-ния**. 1 г цинка оксида помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и растворяют в смеси 10 мл 25% водного аммиака и 2.5 г аммония хлорида, доводят объем раствора водой очищенной до метки.

**Приготовление 0.01М раствора трилона Б**. 3.9 г трилона Б растворяют в 250 мл воды очищен-ной, фильтруют в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят объем раствора водой очищенной до метки.

**Установление титра 0.01М раствора трилона Б**. 5 мл 0.01М раствора цинка помещают в колбу вместимостью 150-200 мл, прибавляют 100 мл воды очищенной, 0.5 мл ксиленового оранжевого и нейтрализуют по каплям 5% раствором натрия гидрокарбоната до появления красно-фиолетового окрашивания. Затем прибавляют 10 мл ацетатного буферного раствора (рН=5.5) и титруют 0.01М раствором трилона Б до изменения цвета раствора в желтый.

5 **.** Т

К =

0.0006538 **.** 500 **.** V

где Т – масса навески цинка, в граммах;

V – объем 0.01М раствора трилона Б, пошедшего на титрование в миллилитрах.

Приготовление раствора цинка. Около 0.3 г (точная навеска) металлического цинка растворяют в 5 мл 16% кислоты серной в мерной колбе вместимостью 500 мл, объем доводят до метки водой очищенной.

Приготовление ацетатного буфера рН=5.5. 6 г натрия ацетата растворяют в 25 мл воды очищенной, прибавляют 1 мл 30% раствора кислоты уксусной, доводят объем до 100 мл водой очищенной и перемешивают [70].

**Определение содержания дубильных веществ железо-тартратным методом** основано на реакции комплексо-образования с железо-тартратным реактивом в присутствии фосфатного буфера рН=8. Методика универсальна, т.к. комплексообразование характерно для любых дубильных веществ.

Результат может быть частично завышен за счет возможного присутствия фено­лов и фенолокислот, но только тех, которые способны к комплексообразованию.

**Метод 3**. Около 1 г измельченного и просеянного сырья (точная навеска) помещают в плоскодонную колбу вместимостью 150-200 мл, прибавляют 100 мл спирта этилового 30%. Колбу присоединяет к обратному холодильнику и нагревают на кипящей водяной бане в течение 30 мин, периодически смывая частицы сырья со стенок встряхиванием. Затем смесь отстаивают, охлаждая до комнатной температуры и фильтруют в мерную колбу вместимостью 200 мл. Извлечение повторяют еще раз указанным способом, отфильтровывая в ту же мерную колбу.

После охлаждения полученного извлечения, объем в колбе доводят до метки спиртом этиловым 30%.

Из мерной колбы отбирают аликвоты, согласно стандартного графика и анали­зируют по методике построения стандартной кривой.

*\* Извлечение пригодно и для второго метода, комплексонометрического титрования с трилоном Б.*

*\*\* Методика пригодна и для анализа препаратов, содержащих дубильные вещества любого типа, тогда количество анализируемого препарата может быть около 0.1-0.2 г, а количество спирта этилового - 100 мл.*

**Примечания. Приготовление железо-тартратного реактива**: 1.25 г сегнетовой соли (калий-натрий виннокислый) и 0.25 г железа сернокислого закисного б/в растворят в 250 мл воды очищенной.

**Приготовление фосфатного буфера рН=8**. Смешивают 3.1 мл раствора А (9.073 г КН2РО4 в 1 л воды очищенной) с 96.9 мл раствора Б (11.866 г NaH2PO4\*2Н2О в 1 л воды очищенной).

**Построение стандартной кривой**. В качестве стандартного дубильного вещества можно исполь-зовать танин, пирокатехин, пирогаллол или другое чистое дубильное вещество из растения.

Около 0.2 г дубильного вещества (точная навеска) помещают в колбу на 100 мл и растворят в воде очищенной или спирте этиловом 30% и доводят до метки тем же растворителем. В мерные колбы вместимостью 25 мл отбирают пробы: 0.2; 0.4; 0.6; 0.8 и 1 мл исходного раствора, затем в каждую колбу добавляют по 3 мл железо-тартратного реактива и по 3 мл фосфатного буфера рН=8. Раствор доводят до метки водой очищенной или спиртом этиловым 30% и через 10 минут замеряют оптическую плотность каждого раствора на фотоколориметре в кювете 10 мм, светофильтр №5.

Раствор сравнения - 3 мл железо-тартратного реактива, 3 мл фосфатного бу­фера довести до метки в колбе на 25 мл водой очищенной или спиртом этиловым 30%. По результатам измерения оптичес-кой плотности 5-ти растворов строят стандартный калибровочный график.

Сумму конденсированных дубильных веществ в комплекс-ном фитопрепарате «Алхидин» и в траве верблюжьей колючки предложено определять спектрофотометрическим методом.

**Метод 4**. Точную навеску фитопрепарата помещают в круглодонную колбу вместимостью 50 мл, прибавляют 20 мл 6% раствора кислоты хлороводородной в спирте этиловом 96%, нагревают на водяной бане при температуре 700С в течение 20 минут.

[Точную навеску сырья заливают спиртом этиловым 96%, нагревают 2 раза по 2 часа на кипящей водяной бане, извлечение фильтруют.] (\*)

Горячий раствор количественно переносят с помощью 6% раствора кислоты хлороводородной в спирте этиловом 96% в мерную колбу вместимостью 100 мл. Колбу с содержимым охлаждают до комнатной температуры, доводят объем раствора в колбе тем же растворителем до метки и перемешивают.

\* 1 мл полученного раствора разбавляют спиртом этиловым 96% до 10 мл (при необходимости!).

Измеряют оптическую плотность полученного раствора на спектрофотометре при длине волны 550 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм.

В качестве раствора сравнения используют спирт этиловый 96%.

Содержание полифлаванов в препарате (Х1) или в сырье (Х2) в % вычисляют по формуле:

С **.** 100 **.** 10 **.** 100

Х1 =

V **.** 1 **.** 1000

C **.** 100 **.** 10 **.** 100

Х2 =

m **.** (100 - W)

где С – концентрация полифлаванов, найденная по калибро-вочному графику, построенному по спиртовым растворам 0.05 г цианокобаламина при длине волны 550 нм, в мг/мл

 V - объ­ем анализируемого препарата, в миллилитрах;

 W - потеря в массе при высушивании сырья, в процентах;

 m - масса навески сырья, в граммах [71].

**Гравиметрический метод определения содержания дубильных веществ** основан на количественном осаждении последних желатиной, ионами тяжелых металлов или адсорбцией на гольевом порошке (весовой единый метод ВЕМ).

**Метод 5**. Точную навеску экстракта (сухого 1-2 г, жидкого 3-5 г, субстанции, настойки) помещают в колбу вместимостью 100 мл, прибавляют 30 мл воды очищенной, 30 мл 10% раствора меди ацетата, нагревают на кипящей водяной бане в течение 30-40 минут до полного осаждения дубильных веществ. Охлаждают, фильтруют через точно взвешенный фильтр. Осадок на фильтре промывают водой очищенной до отрицательной реакции на медь с раствором желтой кровяной соли и сушат до постоянного веса при температуре 100-1050С.

Фильтр с осадком сжигают, зольный остаток смачивают кислотой азотной и прокаливают до постоянного веса.

Содержание дубильных веществ в навеске определяют по разнице между весом танната меди после высушивания фильтра с осадком и весом меди оксида после прокаливания.

# **Общие методы получения дубильных веществ из растительного сырья**

Поскольку дубильные вещества представляют собой смесь очень лабильных полифенолов, име­ющих нередко сложную структуру, выделение и анализ индивидуальных компонентов представляет собой трудоемкий процесс.

Для выделения из растений суммарных фрак­ций дубильных веществ используют экстракцию ра­стительного материала органическими растворителями: петролейным эфиром, бензолом или смесью бензол - хлороформ (1 : 1) для удаления основной массы хлорофилла, терпеноидов и липидов, затем экстрагируют этиловым эфиром, который извлекает некоторые фенольные соединения, в том числе оксикоричные кислоты и катехины; после чего проводят экстракцию этилацетатом, в результате которой в экстракт переходят лейкоантоцианидины, димерные проантоцианидины, эфиры оксикоричных кислот и др. В завершение растительный материал экстрагируют метило­вым или этиловым спиртом, при этом в раствор переходит сумма дубильных и сопутствующих веществ.

Для получения суммы дубильных веществ используются и дру­гие способы: растительное сырье вначале экстрагируют горячей водой, а затем охлажденный водный экстракт обрабаты-вают последовательно вышеперечисленными растворителями.

Широкое распространение получил способ выделения дубильных веществ, осаждением из водных или водноспиртовых растворов солями свинца. Полученные осадки затем обрабатывают разбавленной серной кислотой.

Суммарные извлечения дубильных веществ разделяют на индивидуальные компоненты с помощью хроматографических методов: адсорбционно-распределительной хроматографии на колонках целлюлозы, силикагеля или полиамида, ионообменной хроматографией на колонках катионита (Дауэкс-50), гель-хроматографией на колонках сефадекса G-50 или G100.

 Срм : **Товарные свойства кожевенного, пушно-мехового сырья и шубной овчины.**

Выполнила:Калабаева А.А

**:Лекция**

**Товарные свойства кожевенного, пушно-мехового сырья и шубной овчины.**

Введение:

1. [Классификация](http://www.znaytovar.ru/s/Klassifikaciya-tovarov2.html) пушно-мехового сырья

2. классификация пушно-мехового сырья, предложенная проф. Б.Ф. Церевитиновым

3. Строение, топография и химический состав шкурки

4. Первичная обработка пушно-мехового сырья

5. Дефекты пушно-меховых полуфабрикатов

6.Классификация овчин

[Классификация](http://www.znaytovar.ru/s/Klassifikaciya-tovarov2.html) пушно-мехового сырья. Пушно-меховым сырьем называют невыделанные шкурки животных, прошедшие первичную обработку (съемку с тушки, обезжиривание, правку и [консервирование](http://www.znaytovar.ru/s/Konservirovanie.html)).

Пушно-меховое сырье подразделяют на пушное сырье (пушнину), **меховое сырье** и шкуры морского зверя.

Пушное сырье — это невыделанные шкурки зверей, добываемых охотой или звероводством. В зависимости от времени заготовки пушнину подразделяют на зимние и весенние виды.

Пушнину зимних видов добывают (или производят забой животных) в зимний период, когда волосяной покров шкурки наиболее высокого качества (соболь, куница, норка, колонок, солонгой, лисица, белка и др.).

Пушнину весенних видов добывают в весенний и осенний периоды (сурок, суслик, хомяк, крот), так как эти звери зимой находятся в спячке или уходят в норы (крот).

Меховое сырье — невыделанные шкурки домашних животных с хорошо развитым волосяным покровом. Как и пушнину, меховое сырье подразделяют на зимние и весенние виды. К зим

ним видам относятся шкурки кролика, кошки и собаки; к весенним — шкурки овец, козлик а, жеребка, опойка, северного оленя.

[Шкуры](http://www.znaytovar.ru/s/Vydelka-shkur.html) морского зверя — невыделанные шкуры тюленя и морского котика. В зависимости от возраста тюленя заготовляют шкуры нескольких разновидностей (белек, хохлачонок, серка и сиварь, нерпа).

Ниже приводится классификация пушно-мехового сырья, предложенная проф. Б.Ф. Церевитиновым в 1961 г. (табл. 2.1 — 2.3).

[Ассортимент](http://www.znaytovar.ru/new369.html) пушного сырья

|  |  |
| --- | --- |
| [Товарная группа](http://www.znaytovar.ru/s/Tovarnyj-assortiment-v-magazin.html) | Вид пушнины |
| 1 | 2 |
| Зимние виды |
| Кунья | Соболь |
| Куница мягкая » горская |
|   | Харза |
|   | Кидус (помесь соболя и куницы лесной) |
|   | Хорь темный » светлый » перевязка |
|   | Колонок |
|   | Солонгой, или горный колонок |
|   | Горностай |
|   | Ласка |
|   | Норка обыкновенная (европейская) » сибирская (американская) » совхозная (американская) |
|   | Выдра |
|   | Калан, или камчатский бобр |
|   | Росомаха |
|   | Барсук |
| Енотовая | Енот-полоскун |
| Кошачья | Дикая кошка лесная » » амурская » » степная » » камышовая |

Продолжение табл. 2.1

|  |  |
| --- | --- |
| 1 | 2 |
|   | Манул |
|   | Каракал (пустынная рысь) |
|   | Рысь |
|   | Барс |
|   | Леопард |
|   | Гепард |
|   | Тигр |
| Собачья | Волк |
|   | Шакал |
|   | Песец белый » голубой |
|   | Корсак |
|   | Лисица обыкновенная \* сиводушка » крестовкачерно-бурая » серебристо-черная » платиновая » снежная |
|   | Уссурийский енот (енотовидная собака) |
| Медвежья | Медведь белый \* бурый |
| Беличья | Белка |
|   | Белка-летяга |
| Заячья | Заяц-беляк |
|   | Заяц-русак |
|   | Заяц-песчаник |
| Весенние виды |
| Сурковая | Сурок |
|   | Тарбаган |
|   | Суслик-песчаник |
|   | Суслик длиннохвостый » краснощекий \* рыжеватый » серый \* реликтовый |

Окончание табл. 2.1

|  |  |
| --- | --- |
| 1 | 2 |
|   | Суслик крапчатый » тонкопалый |
| Мелкие грызуны | Бурундук |
|   | Крыса водяная |
|   | Крыса амбарная |
|   | Хомяк |
|   | Цокорь |
|   | Слепыш |
|   | Тушканчик |
|   | Соня-полчок |
|   | Пищуха |
| Ондатровая | Ондатра |
| Бобровая | Бобр речной |
| Нутрия |
| Выхухолевая | Выхухоль |
| Кротовая | Крот обыкновенный | » уссурийский |

Ассортимент мехового сырья

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Товарная группа | Вид мехового сырья | Примерный возраст животного, от которого получают шкурку | Вид домашнего животного и порода |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Овечье меховое сырье | Каракульча | Неродившийся ягненок (выкидыш) | Овцы каракульской породы и их помеси с овцами других пород |
|   | Голяк | Неродившийся ягненок в ранней стадии развития | Овцы всех грубошерстных пород, кроме каракульской |
|   | Муаре | Неродившийся ягненок | Овцы всех грубошерстных пород, кроме каракульской |
|   | Клям | Ягненок в возрасте 1—2 дня или выкидыш в последней стадии суягности | Овцы всех грубошерстных пород, кроме каракульской |
|   | Каракуль | Ягненок в возрасте до 3 дней | Овцы каракульской породы |
|   | Смушка | Ягненок в возрасте до 4—5 дней | Овцы смушковых украинских пород |

Продолжение табл. 2,2

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
|   | Крымка | Ягненок в возрасте до 4—5 дней | Овцы породы малич |
|   | [Мерлушка](http://www.znaytovar.ru/new3546.html)степная | Ягненок в возрасте до 15—20 дней | Овцы курдючных пород |
|   | Мерлушка русская | Ягненок в возрасте до 15—20 дней | Овцы всех грубошерстных пород, кроме каракульских, смушковых, курдючных |
|   | Лямка | Ягненок в возрасте до 10 дней | Овцы тонкорунных и полутонкорунных пород |
|   | Трясок | Ягненок в возрасте от 20 дней до 4 месяцев | Овцы всех грубошерстных пород, кроме курдючных |
|   | Сак-сак | Ягненок в возрасте от 20 дней до 4 месяцев | Овцы курдючной породы |
|   | Овчина грубошерстная (шубная) | Овцы-молодняк в возрасте от 4—6 месяцев и взрослые | Овцы всех грубошерстных пород |
|   | Овчина полу-грубошерст-нан (меховая) | Овцы-молодняк в возрасте от 4—6 месяцев и взрослые | От помесей тонкорунных и грубошерстных овец |
|   | Овчина полу-тонкорунная (меховая) | Овцы-молодняк в возрасте от 4—6 месяцев и взрослые | Овцы полутонкорунных пород (цигейской, Куйбышев-ской и др.) |
|   | Овчина тонкорунная (меховая) | Овцы-молодняк в возрасте от 4—6 месяцев и взрослые | Овцы тонкорунных пород |
| Оленье мехо | Выпороток | Неродившийся теленок | Северный олень |
| вое сырье | Пыжик | Теленок до 1 месяца | Северный олень |
|   | Неблюй | Теленок от 1 до 3 месяцев | Северный олень |
|   | Пастель | От взрослого оленя | Северный олень |
| Конское меховое сырье | Жеребок | От жеребят-сосунков в возрасте до 12—14 дней и жеребят- недонос ков | Лошади |
| Меховое сырье крупного рогатого скота | Опоек меховой | Теленок в возрасте до 6— 10 дней или теленок-не-дсносок | Крупный рогатый скот |
| Козье меховое сырье | Козлик меховой | Козленок подсосного возраста или козлята-недоноски | Козы |
|   | Козлина пуховая | От взрослых коз | Степные козы преимущественно зимней резки |

Окончание табл. 2.2

Окончание табл. 2.2

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 1 1 | 2 | 3 | 4 |
| Кроличья | Кролик меховой | От взрослых животных | Кролик меховой разных пород |
|   | Кролик пуховой | От взрослых животных | Кролик пуховой |
| Кошачья | Кошка домашняя | От взрослых животных | Домашняя кошка |
| Собачья | Собака | От взрослых животных | Собака |

Ассортимент меховых шкур морского зверя

Ассортимент меховых шкур морского зверя

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Товарная группа | Вид шкурки морского зверя | Зверь, от которого получена шкурка |
| Котиковое сырье | Морской котик | Морской котик |
| Тюленье сырье | Белек | Тюлень в возрасте до 15 дней |
| Хохлуша | Тюлень в возрасте до 1 месяца |
| Серка | Тюлень в возрасте до 1 года |
| Нерпа | Взрослый тюлень |

Строение, топография и химический состав шкурки. Пуш-но-меховал шкурка — это наружный покров животного, отделенный от тушки и состоящий из кожного и волосяного покровов.

Кожный покров животного состоит из трех слоев: эпидермиса, дермы и подкожной жировой [ткани](http://www.znaytovar.ru/new377.html). Строение поперечного среза кожного покрова пушно-меховой шкурки аналогично строению [кожевенного сырья](http://www.znaytovar.ru/new522.html). При выделке мехов подкожно-жировую ткань удаляют. Дерма с сохранившимся эпидермисом, но без подкожной ткани, называется кожевой тканью.

Пушно-меховые шкурки отличаются от шкур, предназначенных для [изготовления кожи](http://www.znaytovar.ru/new520.html), хорошо развитым волосяным покровом. Волосяной покров является наиболее денной частью шкурки и формирует основные[потребительские свойства](http://www.znaytovar.ru/new1076.html) меха.

При жизни животного волосяной покров не только выполняет теплозащитные функции, но и предохраняет тело животного от смачивания, механических воздействий, способствует сохранению влаги в тканях организма, а также обусловливает его окраску.

Волосяной покров шкурки состоит из отдельных типов волос, представляющих собой нитевидные роговые образования.

В зависимости от вышеназванных признаков, а также от выполняемых функций в волосяном покрове различают три типа волос: направляющие, остевые, пуховые. Количество волос каждого типа на шкурке различно. Наибольшее количество пуховых волос в зимнее время у пушных зверей — 94—98 %, остевых волос — от 1 до 6, а направляющих — от ОД до 0,6 %.

Направляющие волосы — толстые, прямые, упругие, длиннее волос других типов. Они образуют каркас, поддерживающий волосяную массу.

Остевые волосы короче направляющих, тоньше, могут быть слегка извитыми, изогнутыми. Их значительно больше, чем направляющих, и вместе с ними они служат прикрытием и опорой для пуховых волос.

Пуховые волосы самые короткие, тонкие, извитые. Обычно образуют густой слой. Они обусловливают теплозащитные свойства шкурки.

Отдельные части пушно-меховой шкурки характеризуются различными товарными свойствами, неоднородностью строения и степени развития волосяного покрова, что обусловливает необходимость деления ее по топографическим участкам (рис. 2.1, а, б). Ниже дается характеристика топографических участков шкурок.



Рис.  Топография пушной (я) и меховой (б) шкурок

Рис.  Топография пушной (я) и меховой (б) шкурок

Хребтовая сторона — участок шкуры, расположенный на загривочной, спинной и крестцовой частях тела животного.

Загривок — участок шкуры между ушами и вершинами лопаток.

Вороток — шейная часть овчин до линии, соединяющей верхние впадины передних лап.

Хребтик — участок шкуры в виде продольной полосы, расположенной на теле животного вдоль позвоночника.

Огузок — участок шкуры, соответствующий крестцовой области тела животного.

Черево — брюшной участок шкуры, расположенный между основаниями передних и задних лап.

Душка — участок шкуры, соответствующий груди и горлу животного.

Грудцо — передний белый участок на черевой стороне шкурки белки.

Бока — участки шкуры, соответствующие бокам тела животного.

Бедро — часть шкуры, прилегающая к огузку и покрывающая задние конечности животного до коленного сустава.

Бедерка — нижняя половина брюшной части шкурки белки.

Полы — участки шкурки, соответствующие бокам тела животного.

Пашины — лишенные волоса части шкурки в местах соединения лап с полами.

Шкурка на 60—70 % состоит из воды. Белков в ней содержится 35—40 % (от массы сухого остатка). Кератин является основным белком, образующим волос и роговой слой эпидермиса. Основной слой кожевой ткани — дерма — состоит главным образом из белка коллагена (96—98 % общего количества белков дермы). Содержание жиров в шкурках сильно колеблется и у некоторых животных достигает 30 % и более. [Углеводы](http://www.znaytovar.ru/new557.html) составляют 2 % массы сухого вещества кожевой ткани. [Минеральные вещества](http://www.znaytovar.ru/s/Mineralnye-veshhestva.html) (соли кальция, натрия, железа) находятся в шкурке в небольшом количестве — 0,35—0,50 %.

Изменчивость волосяного и кожного покровов. Товарные свойства шкур животных как разных видов, так и одного могут заметно различаться. В основе этих различий лежат биологические особенности волосяного и кожного покровов шкур и их изменчивость под влиянием факторов внешней среды.

Биологическая изменчивость волосяного покрова пушных и меховых животных связана в первую очередь со средой, а также с географическим районом обитания (географическая изменчивость), временем года (сезонная изменчивость), полом (половая изменчивость), возрастом (возрастная изменчивость)

и индивидуальными отклонениями отдельных особей (индивидуальная изменчивость). На изменчивость волосяного покрова домашних животных заметно влияют порода, условия кормления и содержания.

Изменчивость от среды обитания. Среда обитания оказывает большое влияние на формирование структуры и[свойств волосяного покрова](http://www.znaytovar.ru/new394.html) пушных зверей. По среде обитания животные делятся на наземные, подземные и земноводные.

Пушные звери, ведущие наземный образ жизни (а таких большинство — соболь, песец, куница, лисица, белка и др.), отличаются пушистым волосяным покровом, сильно дифференцированным по степени опушенности на отдельных частях тела. У них хорошо опушены хребет, огузок и бока, а черево — наиболее скрытая часть тела — опушена слабо. Кожный покров наиболее толстый на хребте и огузке, тоньше на боках и самый тонкий на череве.

Пушные звери, ведущие подземный образ жизни, т.е. проводящие большую часть времени под землей или в норах (крот, слепыш, цокорь), имеют короткий, густой и однообразный по топографии волосяной покров. Направляющие и остевые волосы лишь незначительно длиннее пуховых. Окраска волосяного покрова шкурки однотонная. Кожный покров на череве толще, чем на хребте.

У пушных зверей, ведущих земноводный образ жизни (выдры, норки, ондатры, бобра, выхухоли, морского котика), невысокий, но хорошо опушенный волосяной покров как на хребте, так и на череве (густота волос на череве обычно больше, чем на хребте). Исключение составляет волосяной покров взрослых тюленей, который в отличие от покрова детенышей состоит из грубых и редких остевых волос. Окраска меха, как правило, однотонная.

Изменчивость от условий кормления и содержания. Недостаток кормов отрицательно сказывается на развитии волосяного и кожного покровов диких и домашних животных: шкурки плохо опушены, со слабым кожным покровом. Отмечена, например, прямая связь между качеством меха таежных белок и урожаем кедровых орехов.

В практике звероводства вопросам кормления животных придается большое значение. Для того чтобы шкурка имела хороший волосяной покров, животным необходима разнообразная пища, богатая жирами, фосфором и[витаминами](http://www.znaytovar.ru/new837.html). Росту волоса способствует добавление в корм известковых соединений.

Условия содержания животных также влияют на формирование товарных [свойств меха](http://www.znaytovar.ru/new3547.html). Например, лучше опушены шкур

ки животных, содержащихся в наружных, а не во внутренних помещениях. Длительное пребывание животных под прямыми солнечными лучами может привести к обесцвечиванию их волосяного покрова.

Географическая изменчивость характеризует различие потребительских свойств волосяного и кожного покровов шкурок пушных зверей, добытых в одно и то же время года, но в разных географических районах. Эти различия отражаются в окраске, густоте волосяного покрова, его мягкости, пышности, шелковистости, в толщине кожевой ткани, размере шкурок.

Географическая изменчивость обусловлена температурой, относительной влажностью воздуха, характером растительности и даже составом воды. У одних зверей географическая изменчивость выражена очень сильно (у белки, лисицы, соболя и др.), у других она почти не заметна (у росомахи).

В связи с резкими различиями в свойствах шкурок одного и того же вида зверей, добытых в разных географических районах, пушнину делят по кряжам.

Кряжем называется внутривидовая совокупность пушных зверей с характерными для данного географического района товарными признаками шкурок. Кряжу обычно дается наименование того географического района, откуда поступают шкурки, например, белка амурская, белка якутская, белка алтайская.

Сезонная изменчивость характеризует изменения потребительских свойств волосяного и кожного покровов пушных зверей и домашних животных в различные сезоны года.

[Качество](http://www.znaytovar.ru/new1090.html) меховых шкурок зависит от времени их добычи. Сезонная изменчивость кожного и волосяного покровов является следствием приспособляемости организма животного к изменениям условий внешней среды, в первую очередь температуры. Она проявляется в периодической смене волосяного покрова (линька) и изменении толщины и плотности кожного покрова.

Характер и частота линьки зависят от многих факторов: вида и возраста животного, условий обитания, сезонных колебаний температуры, качества пищи и т.д.

Различают зимний и летний мех. Летний мех уступает по качеству зимнему. Обычно летний мех имеет редкий и низкий волосяной покров, который малопригоден для изготовления меховых изделий. Разница в качестве летнего и зимнего меха особенно заметна у особей, живущих в районах с большими сезонными колебаниями температуры. Например, в условиях континентального климата она проявляется больше, чем в умеренном климате.

У животных с пигментированным волосяным покровом в период относительного покоя (зимой, летом) кожный покров бывает светлым. Во время роста волос (весной, осенью) кожный покров приобретает темную окраску разной интенсивности по всей площади шкурки или на отдельных топографических участках. Кожный покров в этих местах темнеет, так как луковицы вновь подрастающих волос сильно пигментированы и видны с бахтармяной стороны. Чем темнее волосяной покров, тем темнее кожевая ткань. У шкурок со светлым волосяным покровом кожевая ткань остается светлой. С завершением формирования волосяного покрова кожевая ткань приобретает характерный цвет. По форме и цвету пятен с мездровой стороны шкурки (рисунок линьки) можно судить о состоянии волосяного покрова.

Шкурки пушных зверей и меховые шкурки зимних видов (кролика, собаки, кошки) с учетом сезонной изменчивости подразделяют на сорта.

Для этих шкурок сортом называется совокупность признаков волосяного покрова, характеризующих степень его развития в зависимости от сезона добычи.

Возрастная изменчивость. Качество пушно-меховых шкурок с возрастом животного претерпевает значительные изменения в лучшую или в худшую строну в зависимости от их вида.

Шкурки детенышей пушных зверей и домашних животных, отнесенные к зимней группе, имеют низкое качество и не заготовляются. Исключением являются шкурки молодняка волка, шакала, суслика.

Иначе выражена возрастная изменчивость меховых шкурок домашних животных весенней группы и морского зверя. Шкурки детенышей, например каракульской овцы, северного оленя, лошади, крупного рогатого скота, ценятся выше, чем взрослых особей.

Половая изменчивость. Половые различия пушных шкурок в большинстве случаев не существенны. Они могут проявляться в размерах шкурки, толщине кожевой ткани, длине, толщине и окраске волос.

Индивидуальная изменчивость. Под индивидуальной изменчивостью шкурок понимают внутривидовые изменения, которые носят индивидуальный характер и обусловлены наследственностью или различиями в условиях жизни. Индивидуальная изменчивость проявляется у животных одного вида в разной густоте, высоте, пышности, мягкости и особенно окраске волосяного покрова.

Иногда встречаются шкурки с резкими отклонениями окраски волосяного покрова от типичной. К ним относятся случаи альбинизма, хромизма и меланизма.

Альбинизм характеризуется отсутствием пигмента в волосе. Альбиносы имеют чисто-белый волосяной покров, белые когти, розовый кончик носа и красные глаза. Альбиносы встречаются среди животных всех видов. Альбинизм может быть полным (все волосы белые), частичным (часть волос белая) и зонарным (пигмент не вырабатывается только в определенный период роста волос).

Для хромизма характерно присутствие в волосе только желтого пигмента. Хромисты имеют ярко-рыжую окраску волосяного покрова и встречаются, например, среди волков, хорей.

Меланизм наблюдается в случае развития черного пигмента и отсутствия желтого. Встречается чаще, чем хромизм. Меланизм может быть полным, когда весь волосяной покров черный (бурундук, волк, белка, хомяк и др.), и частичным (лисица-сиводушка и др.).

Индивидуальная изменчивость волосяного покрова проявляется у домашних животных, например у каракуля и смушки, как в изменении цвета, так и в форме и упругости завитка, блеске волосяного покрова.

Первичная обработка пушно-мехового сырья. Основная цель первичной обработки пушно-мехового сырья — отделение шкурок от тушек животных и осуществление мер по их сохранности. Последовательность обработки зависит от вида сырья. Обычно первичная обработка пушно-мехового сырья включает процессы съемки, обезжиривания, правки и консервирования. От качества первичной обработки во многом зависит качество пушно-мехового сырья, а следовательно, и качество [полуфабриката](http://www.znaytovar.ru/new1031.html). Небрежное или неумелое выполнение приемов первичной обработки обычно приводит к образованию на шкурке различных пороков. Поэтому выбор наиболее рациональных способов обработки имеет большое значение для сохранения качества пушно-мехового сырья.

Снятие шкурок. Шкурку снимают с тушки животного сразу после забоя одним из следующих способов: пластом (ковром), трубкой (с огузка) и чулком (с головы).

При снятии шкурки пластом на теле животного делают один продольный разрез по средней линии черева и два поперечных по линиям на уровне передних и задних лап. Этот способ применяют для снятия шкур с крупных животных (медведя, тигра, тюленя, котика), со всех весенних видов пушного зверя

(крота, барсука, суслика, хомяка и др.) и большинства видов меховых животных (ягнят, овец, козлят, жеребят, телят, собак).

При снятии трубкой делают разрезы по внутренней стороне задних лап через анальное отверстие и по внутренней стороне передних лап, кожу хвоста вспарывают посередине его нижней стороны. При этом способе сохраняется целостность шкурки. Так снимают шкурку с пушного сырья, предназначенного для изготовления горжетов (песца, лисицы), а также с наиболее ценных видов пушного зверя (куницы, выдры, норки, ондатры).

При снятии шкурок чулком подрезы на теле животного делают около ротового отверстия и выворачивают шкурку от головы к огузку. Способ применяют только для снятия шкурок с некоторых пушных зверей с нежным и ценным волосяным покровом, имеющих узкое длинное тело (горностая, колонка, ласки, солонгоя, некоторых кряжей соболя).

Обезжиривание. После съемки шкурку тщательно обезжиривают путем соскабливания и выдавливания жира со стороны кожного покрова тупым инструментом (ножом, скобой, косой и т.д.) или путем срезания его остро наточенным инструментом. Обезжиривание обычно проводят в направлении от огузка к голове. Загрязненный жиром волосяной покров очищают с помощью опилок вручную или в специальных обезжиривающих барабанах.

П равка. Цель этой операции — придание шкурке стандартной формы и устранение складок и морщин кожевой ткани. Правка шкурок производится перед пресно-сухим и сухосоле-ным консервированием на специальных правилах.

## Дефекты пушно-меховых полуфабрикатов

**Битость остевого волоса** — ломкость на отдельных участках волосяного покрова кончиков остевых волос, в результате чего волосы при соприкосновении выпадают (волос “сечется”). Причиной [дефекта](http://www.znaytovar.ru/new2467.html) является заболевание или биологическое недоразвитие животного.

**Выхват волос** — участки шкурки с более коротким, чем на остальной поверхности, волосом и утонченными местами мездры, образующиеся вследствие глубокого срезания дермы при мездрении шкурки.

**Зажиренность волоса** — загрязнение волосяного покрова жировыми пятнами в результате нарушения процесса жирования шкурок в производстве.

**Кожеедины** — повреждение жучками-кожеедами или их личинками кожевой ткани в виде сложной сети ходов, пронизывающих шкурку насквозь или тянущихся по мездре более или менее глубокими канавками. Волосяного покрова кожееды не повреждают, однако могут быть повреждены луковицы волос.

**Кусты волос** — неравномерность волос по высоте и оттенку на отдельных участках шкурки вследствие механических повреждений шкурки при жизни животного.

**Ломины (заломы)**— трещины на лицевой стороне шкурки. Образуются вследствие сильного натяжения шкурки при отделении ее от тушки; резких сгибов шкурок во время сушки или укладки в штабеля, [упаковки](http://www.znaytovar.ru/new2459.html) и транспортировки.

**Молеедины** — повреждение волосяного покрова шкурок личинками (гусеницами) различных видов мелких бабочек — моли, гусеницами моли. Гусеницы моли, подгрызая волосы, прокладывают в ее волосяном покрове извилистые ходы, при массовом размножении полностью его уничтожают. Иногда повреждают и эпидермис шкурки.

**Неустойчивось окраски волосяного покрова к сухому и влажному трению** — характеризуется степенью перехода красителя на образец сухой или влажной белой ткани при пятикратном трении о поверхность волосяного покрова. Образуется вследствие нарушения рецептуры красителя, недостаточной адгезии красителя.

**Оспины**— беловатые пятнышки на мездре овчины, представляющие собой зажившие или заживающие язвочки, которые образовались вследствие заболевания овец оспой.

**Плесневел ость** — зеленоватый или беловатый налет грибка, снижающий прочность шкурки, образующийся при поражении отсыревших или недосушенных шкурок грибком плесени.

**Плешины**— лишенные волосяного покрова участки шкурки, образовавшиеся вследствие выпадения волос в результате неправильных приемов и методов консервирования сырья. При выделке и [хранении](http://www.znaytovar.ru/s/Xranenie_tovarov.html) таких шкурок размер плешин резко увеличивается.

**Поредение остевых и пуховых волос (редковолосость)** — меньшая, чем обычно, густота волосяного покрова на отдельных участках шкурки, образующаяся в результате неправильной первичной обработки шкурки или проведения процесса выделки шкурок.

**Прелость мездры** — легко рвущаяся, непрочная мездра. Дефект образуется при медленной сушке шкурки во влажной атмосфере или при хранении ее в сыром помещении, что способствует размножению гнилостных бактерий.

**Разрезы (разрывы, прорези)**— линейные разрезы или разрывы шкурки без потери ее площади, вследствие сквозного повреждения мездры при съемке шкурок.

Р**азрывы кожевой ткани** — дефекты, образующиеся на разных участках [изделия](http://www.znaytovar.ru/new391.html). Кожевая ткань рвется при незначительном потягивании в результате низкой прочности. Дефект образуется при медленной сушке полуфабрикатов во влажной атмосфере или при [хранении в сыром](http://www.znaytovar.ru/new701.html) помещении, что способствует развитию гнилостных бактерий.

**Свалянность волоса** — спутывание волос в войлокообразную массу, чаще всего встречаются при заготовках шкурок овчины весной, вследствие чего происходит засорение волоса посторонними примесями.

**Теклость волоса**— выпадение волос из волосяных сумок при вытягивании их с незначительным усилением вследствие ослабления связи волоса с кожевной тканью. Происходит в результате запоздалой съемки шкурок с убитого животного, длительной пролежки снятой шкурки до засола, недостаточного просола мездры, недостаточной сушки, чрезмерного шлифования кожевой ткани шкурки.

**Тощеватость (тощесть)** — небольшая дряблость и рыхлость мездры шкур овец и коз. Такие шкуры имеют матовый волос и сухую, без каких-либо жировых отложений мездру. Дефект образуется вследствие отощания животных от недостаточного питания или от болезни. Тощеватые шкуры чаще всего встречаются среди овчин и козлин позднезимней и весенней резки.

**Классификация овчин**

В овцеводческих странах мира разводят свыше 600 пород овец, которые отличаются не только морфологическими характеристики, продуктивностью, но и строением кожно-волосяного покрова. В нашей стране распространено более 60 пород овец — от практически бесшерстных курдючных (гиссарская порода) до многошерстных мериносов. Большое разнообразие пород определяет классификацию овчин в процессе переработки.

 Кожно-шерстный покров (шкура), снятый с туши убитых или павших животных, называется овчиной. Свежеснятая (парная) шкура взрослых овец и молодняка после соответствующей первичной обработки (обрядка и консервация) становится сырьем. Шкуры, прошедшие определенный технологический процесс по отмоке, пикелеванию, дублению, жированию, а в ряде случаев и по крашению или имитации под другие пушно-меховые виды, называются полуфабрикатом. Фабрикат — готовые изделия из выделанных натуральных либо окрашенных, облагороженных и имитированных полуфабрикатов.

Классифицировать овчины, т. е. объединять их в определенные группы шкур с одинаковыми товарными свойствами, начинают уже в сырье по производственному назначению, виду и возрасту животных, от которых они получены, группам, длине и состоянию шерстного покрова, сорту и наличию пороков.

Шкуры взрослых овец и молодняка старше 5-месячного возраста всех пород в зависимости от свойств и производственного назначения разделяют на меховые, шубные и кожевенные овчины.

Меховую овчину дают тонкорунные и полутонкорунные породы овец и их помеси различных вариантов скрещивания. Согласно качественной характеристике шерстного покрова меховые овчины по виду бывают тонкорунные, полутонкорунные и полугрубошерстные. Меховая тонкорунная овчина имеет густой, однородный шерстный покров, уравненный по длине и толщине волокон, штапельного строения, состоящий из пуховых волокон с ясно выраженной извитостью, характерной для тонкой шерсти тониной не ниже 60 качества (23,1—25 мкм).

Шерстный покров полутонкорунных овчин состоит из более длинного переходного волоса тониной 58—50 качества (25,1—31 мкм). На основной площади шкуры шерсть густая, упругая, штапельного строения, сое средней или крупной извитостью. На краях и конечностях допускаются штапельно-косичное строение и отдельные остевые проросшие по всей площади Овчины волокна. Овчины из цигайских овец имеют тонину шерсти до 46 качества (34,1—37 мкм). На овчинах молодняка тонкорунных и полутонкорунных овец допускается заострение верхушек наружного штапеля. Овчина меховая полугрубошерстная — неоднородная по типам волокон, штапельно-косичного и косичного строения, со значительным содержанием пуха и более длинными переходными и остевыми волокнами. Изделия из меховых овчин обычно носят мехом наружу. Шубными овчинами называются шкуры грубошерстных овец с неоднородной (смешанной) шерстью, состоящей из пуха, переходного волоса и ости. Из этих овчин шьют нагольные изделия, которые носят шерстным покровом внутрь, а мездрой (кожевой тканью) наружу. Поэтому к мездре шубных овчин предъявляются повышенные требования по прочности и устойчивости против внешних воздействий (влага, температура, трение и пр.).

Шубную овчину разделяют на русскую, степную и романовскую. Русскую овчину дают все грубошерстные породы, за исключением романовской, степную получают от курдючных и взрослых каракульских овец. Для шерстного покрова русских и степных овчин характерно косичное строение, т. е. ость длиннее пуха, имеется сухой и мертвый волос. По цвету эти группы классифицируют на белые, серые и цветные..

Лучшие шубные овчины получают от романовской породы овец. Отличительная особенность их шерстного покрова — в косицах пух длиннее ости, а соотношение черных остевых и белых пуховых волокон придает овчине серо-голубой Цвет. Романовскую овчину разделяют на поярковую — шкурки ягнят до 6-месячного возраста и овчину со взрослых животных.

В зависимости от длины шерстного покрова меховые и шубные овчины бывают шерстные, полушерстные и низкошерстные. Меховые шерстные овчины имеют длину шерсти более 30, меховые полушерстные — от 16 до 30 мм. Соответственно в шубных шерстных овчинах длина шерсти более 60 мм, шубных полушерстных — от 25 до 60 и шубных низкошерстных — от 15 до 25 мм.

К меховому сырью весенних видов относят шкурки ягнят, полученные от овец различных пород, площадью не более 1800 см². В зависимости от возраста животных их разделяют на: муареклям — шкурки выкидышей грубошерстных овец площадью не менее 300 см² с коротким волосяным покровом, образующим муаристый рисунок; мерлушку степную — шкурки ягнят курдючных овец площадью не менее 400 см² со стекловидно-блестящим волосяным покровом и кольчатыми, бобовидными завитками или слегка волнистым волосом длиной не более 5 см; мерлушку русскую — шкурки ягнят от грубошерстных пород, кроме курдючных, площадью не менее 400 см² с рыхлыми бобовидными, кольчатыми, горошковидными завитками длиной не более 5 см; лямку (шленку) — шкурки ягнят тонкорунных, полутонкорунных и грубошерстных пород площадью не менее 400 см² с мягким волосяным покровом, состоящим из кольчатых или горошковидных завитков; трясок, сак-сак — шкурки ягнят молочного периода в возрасте от 1 до 5 мес., имеющих волосяной покров из мягких косичек шторообразной извитости или из рыхлых кольцеобразных завитков.

Кожевенные овчины — шкуры, не пригодные для переработки в меховые и шубные изделия. К ним относятся шкуры с однородной шерстью короче 10 мм, с неоднородной — короче 20 мм, а также шкуры редкошерстные с теклостью волоса на площади более 50%, глубоко засоренные репьем по всей площади, с сильно свалянной шерстью, не поддающиеся разъединению руками, с плешинами на значительной площади, но сохранившие плотность и прочность кожевой ткани. Кожевенные овчины служат сырьем для выработки широкого ассортимента кож и замши.

Особую разновидность мехового сырья представляют каракуль и смушка — шкурки новорожденных ягнят или ягнят в 2—3-дневном возрасте, полученных от овец грубошерстных смушковых пород. Структурной единицей волосяного покрова является завиток, образующий своеобразный красивый рисунок из вальков, бобов, гривок. Менее ценные завитки горошковидный, кольчатый, улиткообразный или штопорообразной формы. В переводе с тюрского каракуль означает черная роза. И, действительно, концентрическое расположение вальков или заостренных гривок по всей площади шкурки напоминает лепестки этого прекрасного цветка.

Такие шкурки различной расцветки получают от ягнят каракульской породы, а смушку — от сокольской. До недавнего времени на Украине разводили многочисленные породы смушковых овец — решетиловскую, крымку, чушку, малич, цурку, цакель и пр. Но унификация овцеводческой продукции, когда от хозяйств требовалось только выполнение плана по шерсти, жесткая регламентация породного районирования привели к поглотительному скрещиванию смушковых пород тонкорунными и исчезновению этих ценных и малоприхотливых овец. Небольшое количество поголовья многоплодного каракуля осталось в хозяйствах Одесской области, а сокольских овец разводят в зоне деятельности Кобелякского племпредприятия Полтавской области.

Шкурки, снятые с выкидышей или с недоношенных ягнят каракульской и смушковых пород, представляют группу каракульчи, которая ценится значительно выше каракуля за люстровый блеск и красивый муаровый рисунок.

В зависимости от сроков беременности маток каракульчу разделяют на следующие группы. Первая — это голяк — шкурки ягнят на ранних стадиях эмбрионального развития (3,5—4 мес.) с только что начинающим пробиваться волосяным покровом, без муарового рисунка или с чуть заметным муаровым отливом. Вторую группу представляет каракульча — шкурки с зачаточными завитками, образующими укороченный волосяной покров с муаровым рисунком. Чаще всего ее получают с эмбрионов в возрасте 128—132 дней. Благодаря красивому и оригинальному рисунку из гривок и гладких волос ласы — шкурки каракульчи, несмотря на меньшую прочность их мездры и небольшие размеры, пользуются большим спросом и ценятся дороже первых сортов нормальных каракульских шкурок черного цвета. К третьей группе принадлежит каракуль-каракульча — шкурки с волосяным покровом, сходным по развитию завитков с каракульскими шкурками родившихся ягнят. Такие шкурки получают от эмбрионов в последние недели утробного развития в возрасте 135—145 дней. Основную массу чистопородного каракуля составляют шкурки черной окраски (60—65%). Примерно 35—40% шкурок приходится на долю цветного каракуля, из которых наибольшую товарную ценность имеют различные расцветки серого цвета (голубая, серебристая, свинцовая, перламутровая, серая, черно-серая, стальная, молочная), гетерохромно окрашенного сура (серебристая, золотистая, бронзовая, платиновая, янтарная, стальная, пламя свечи, цветок абрикоса), коричневого (халили), розового (гулигаз), белого, бежевого, пепельного и пр.

В зависимости от формы вальковатых завитков каракульские шкурки разделяют на четыре смушковые группы: жакетный — с полукруглыми вальками, ребристый — с гривками в виде заостренного гребня, плоский — с несколько приплюснутыми завитками и кавказский — с перерослым волосяным покровом.При скрещивании грубошерстных овец с каракульскими получают помесных ягнят, волосяной покров которых также имеет характерные завитки. Однако каракуль-метис по качеству значительно уступает чистопородному.Шкурки с ягнят каракульской или смушковых пород в возрасте от 3 до 30 дней называют яхобаб. Они имеют перерослый волосяной покров с рыхлыми завитками и длиной волоса в распрямленном виде 3—5 см. От ягнят молочного периода старше месячного возраста получают шкурки трясок. У них мягкий кудрявый волосяной покров, состоящий из расплетенных, кольчатых или штопорообразных косиц.Если площадь шкурок ягнят превышает 1800 см², то их в зависимости от длины шерстного покрова относят к меховому, шубному или кожевенному сырью.